



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Chimie Moléculaire

Présentée et soutenue par Jérôme LISENA
Le 21 mai 2013

Titre : *Nouveaux complexes pince indényle et indolyle de Palladium :*
préparation et réactivité

JURY

Jean-Pierre DJUKIC, Directeur de recherche C.N.R.S. à Strasbourg (Rapporteur)
Jean-Marc PLANEIX, Professeur de l'université de Strasbourg (Rapporteur)
Catherine AMIENS, Professeur de l'université de Toulouse
Salvador CONEJERO, Chargé de recherche C.S.I.C à Séville
Didier BOURISSOU, Directeur de recherche C.N.R.S à Toulouse
Blanca MARTIN-VACA, Professeur de l'université de Toulouse

Ecole doctorale : *Science de la matière*
Unité de recherche : *Laboratoire d'hétérochimie fondamentale et appliquée*
Directeur(s) de Thèse : *Blanca MARTIN-VACA et Didier BOURISSOU*
Rapporteurs : *Jean-Pierre DJUKIC et Jean-Marc PLANEIX*

À mon Grand-Père,

« *Dernière ligne droite ...* »

Tout le monde

*« Patience et longueur de temps
Font plus que force ni que rage »*

Jean de la Fontaine

Remerciements

Voilà donc l'exercice redouté des remerciements. Il est annonciateur de la fin d'une étape, d'un nouveau départ.

Je souhaite naturellement commencer par remercier les membres de mon jury de thèse. Je remercie donc Messieurs Jean-Pierre Djukic et Jean-Marc Planeix pour avoir accepté de rapporter mon travail ainsi que Monsieur Salvador Conejero et Mme Catherine Amiens pour l'avoir jugé. Merci particulièrement pour les échanges scientifiques très enrichissants qui ont pu avoir lieu lors de la soutenance et pour votre accessibilité par la suite.

Ensuite, je tiens à remercier mes directeurs de thèse Blanca M-V et Didier B. pour m'avoir donné l'opportunité de relever ce défi. J'ai bien conscience du risque pris en me faisant confiance au vu de mon parcours particulier. J'espère que, tout comme moi, vous ne regrettez pas votre décision. Ces trois années ont été très riches et denses, et avec le recul, elles m'auront apportés ce que j'étais venu chercher. Blanca, merci pour nos discussions scientifiques et ta disponibilité malgré ta charge de travail d'enseignement. Didier, merci de m'avoir montré la nécessité de toujours voir les choses sous un angle différent.

Pour rester dans la lignée des chefs, merci beaucoup à Julien M. qui aura su m'insuffler une bonne dose d'énergie pour la fameuse dernière ligne droite, tant pour l'aspect catalytique que pour la rédaction... Que la force soit avec Toi et Blanca pour la suite du développement de la team Pincer. Merci à Abder pour ses nombreuses interventions très pointilleuses dans les groupmeetings, et comme pour Rinoi, merci pour votre disponibilité et vos conseils.

Petit crochet par l'administratif et la logistique, avec un gros merci à Maryse, Sérah, Olivier et Christian, toujours disponibles, toujours agréables et sans qui rien ne serait possible.

Une Mention Particulière est décernée à Noel Nebra Muniz. Je ne saurais comment te remercier pour tout ce que tu m'as apporté tant sur le plan scientifique qu'humain, tu es Mon Maître Jedi, tu as toujours été là au besoin et tu es indissociable de cette thèse. Merci pour tout mon ami Asturien.

L'ensemble des gens que j'ai pu croiser au 2R1 ont également eu un impact sur cette histoire.

J'ai notamment pu retrouver des amis comme Sébastien et Florie que je remercie pour m'avoir aidé à m'intégrer, pour nos discussions, rires, sorties... merci pour votre amitié.

Et puis de nouvelles personnes incroyables sont vite devenues au-delà du statut de collègues, des amis. Je remercie chaleureusement Fany, pour toute sa folie bienfaisante, son énergie rayonnante et sans oublier notre dernière ligne droite commune... Mais aussi merci à Hélène, qui a naturellement su trouver une place importante. Je tiens évidemment à remercier tous ces gens géniaux de "ma génération" comme Aurélie, Thibault, Yohan, Fethi, on

s'est quand même bien marré pendant ces trois années. Les plus vieux comme Dimitri (alias...), Sophie, Aymeric, Nicolas D., Pauline, et les déjà docteurs comme Nico T., Romain, Olivier, Nico L., Ricardo, Eric, qui m'auront tous marqué par leur accueil, leur expérience festive et leur bonne humeur. Merci aux "sages" Stephane M., Eddy, Tsuyoshi, Nicolas M., David M., Matthias, Olivier TdB, Olivier C., toujours sympa de discuter avec vous, et merci aux deux premiers pour leur aide dans les deux années de monitorat. Enfin, un merci et une pensée aux prochains Doc. Aline, Juliette, Lisa, Faouzi, Issam, bon courage pour la dernière ligne droite ! Et les tous jeunes qui boivent encore du lait, les innocents, notamment les fous furieux Marc et Max (David et Jonathan, Dupont et Dupond, Starsky et Hutch...) ça groove toujours chez vous et c'était bien cool de bosser à vos cotés, Marc je ne laisserai pas tomber le "High Sensitive Musical Chemistry Band" ! Les drôles de dame Manue, Fériel et Gwen no-stress vous allez déchirer. Momo, Jean-Noel, Matthieu, Anne-Fred, très content de vous avoir rencontrés, bon courage à vous tous les petits jeunots. Désolé, à ceux que j'aurais éventuellement pu oublier, ce n'est en aucun cas volontaire ...

Je ne peux bien sûr pas omettre de remercier les personnes que j'ai croisé sur le campus, comme Caro la reumeuniste geek du rez de chaussé, un plaisir de faire un petit arrêt papotage/rubiks cube avec toi. Merci à Pierre et Marc pour leur disponibilité et leur sympathie. Merci beaucoup à Sonia et Nathalie, surtout pour leur patience et leur compassion quand ça ne diffractait pas ... encore ! Alexandre, Marianne, Alison ce fut un réel plaisir de vous rencontrer. De l'autre coté de la route de Narbonne, je pense à Vincent César, avec qui j'ai passé un bon séjour à Strasbourg pour le congrès de chimie de Coordination.

Plus à l'extérieur, une forte pensée au membre de team DCCE, doctorants de tout horizon, Clélia (la chimiste), Elsa (doctorante en implantation agricole aveyronnaise ... c'est ca ?), Jerem (qui sauve des baleines au large du Costa-Rica, quelle belle thèse), Mickael (la tête dans les étoiles), que de bons moments à la maison autour de bons mojitos... ça va me manquer !

Les autres..., je remercie vivement Lydia qui m'aura soutenu tout au long de cette épreuve, dans les bons comme dans les mauvais moments. Bérangère qui aura tout fait pour me rafistoler. Christian, Les Nicos, Moky, Anaëlle, Agnes, Laure, Gilles, Anaïs, Les Guyverns,..., merci à tous pour tous ces bons moments passés à Toulouse et Ailleurs...

Et pour finir, rien de tout ça n'aurait été possible sans ma famille. Je pense à Nini ma soeurette, ma mamie, coco... Mais surtout mes vieux à moi, mes parents, qui m'ont toujours suivi et soutenu quelques soient mes idées, mes choix les plus délirants comme l'épisode de la Belgique. Je sais que je pourrais toujours compter sur vous, je ne peux mesurer la chance que j'ai de vous avoir... merci pour tout !!!!

Sommaire

AVANT-PROPOS.....	- 1 -
INTRODUCTION GENERALE	- 7 -
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.....	- 11 -
A. Les Complexes Pince.....	- 13 -
1. Les bicycles tridentes ou complexes pince	- 14 -
2. Préparation des complexes pince	- 19 -
a. Par activation de la liaison C-H centrale.....	- 19 -
b. Activation de liaison C-X (X ≠ H)	- 24 -
c. Transmétallation	- 26 -
d. Cyclotransmétallation	- 28 -
3. Réactivité des complexes pince	- 29 -
a. Activation de petites molécules : CO ₂ , NH ₃	- 30 -
b. L'intérêt des complexes pince pour la stabilisation d'espèces hautement réactives	- 34 -
c. Activités catalytiques notables des complexes pince (≠ CO ₂)	- 38 -
d. Coopérativité ligand-métal.....	- 43 -
4. Conclusion.....	- 46 -
B. Les pro-ligands "pince" à squelette indène.....	- 47 -
1. Modes de coordination de l'indène	- 47 -
2. Projet de l'équipe.....	- 49 -
a. Le bras phosphazène et les complexes obtenus	- 49 -
b. Ligand IndH ₂ (Ph ₂ P=NMe ₂) ₂ et complexes	- 52 -
C. Conclusion.....	- 53 -
CHAPITRE 2 : COMPLEXES PINCE DE PALLADIUM ORIGINAUX, MECANISME DE FORMATION ET PROPRIETES STRUCTURALES	- 55 -
A. Introduction : Les complexes pince Indényle de palladium	- 57 -
1. Les complexes pince de palladium.....	- 57 -
a. Présentation du pro-ligand	- 58 -
b. Préparation des premiers complexes de palladium	- 59 -
B. Discussion des résultats.....	- 61 -
1. Cas particulier du précurseur de palladium [PdCl ₂ (PPh ₃)] ₂	- 61 -
a. Formation du métallacycle {PdCl[PPh ₃][IndH(Ph ₂ P=S) ₂]}	- 61 -

b.	Formation du complexe pince indénylidène {PdPPh ₃ [Ind(Ph ₂ P=S) ₂]}	- 63 -
c.	Comparaison des structures et différence d'activation	- 65 -
2.	Etude mécanistique d'activation de liaison C _{sp} 3-H vs C _{sp} 2-H	- 67 -
a.	Formation des complexes pince.....	- 67 -
b.	Etude mécanistique.....	- 69 -
c.	Mise en évidence de la migration du palladium C1 → C2 (B → C)	- 70 -
d.	Conclusion sur le mécanisme	- 73 -
3.	Synthèse du nouveau pro-ligand 1,3-bis(thiophosphinoyl)-1-méthylindène (I-Me)	- 74 -
a.	Stratégies de synthèse	- 74 -
b.	Formation du complexe 2-indényle de palladium IV-Cl	- 78 -
c.	Le cas particulier du [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	- 79 -
4.	Comparaison des distributions électroniques des complexes pince indényle et indénylidène par étude théorique	- 81 -
C.	Conclusion	- 83 -
	<u>Partie expérimentale</u>	- 85 -
	 CHAPITRE 3 : PREPARATION D'UN NOUVEAU LIGAND, COMPLEXATION ET ETUDE DE REACTIVITE.....	- 95 -
A.	Préparation du ligand et de complexes indolyles.....	- 98 -
1.	Introduction bibliographique	- 98 -
a.	Complexes pince	- 98 -
b.	Le squelette indole dans les complexes organométalliques.....	- 99 -
c.	Fonctionnalisation de l'indole	- 101 -
2.	Préparation de 1,3-bis(diphénylthiophosphinoyl)indole	- 103 -
3.	Préparation de complexes indolyles de palladium	- 106 -
a.	Première série de tests de complexation.....	- 106 -
b.	Alternative de synthèse des complexes pince indolyles de palladium	- 107 -
c.	Variation du co-ligand halogéné et comparaison spectroscopique	- 111 -
d.	Variation de la nature du co-ligand du complexe pince indolyle	- 112 -
4.	Conclusion.....	- 114 -
B.	Réactivité du système indolye	- 114 -
1.	Résultats préliminaires du complexe indénylidène	- 115 -
a.	Études théoriques et mise en évidence du caractère non-innocent	- 115 -
b.	Complexes bimétalliques et interactions métal-métal	- 116 -
c.	Analogie et perspectives de réactivité	- 120 -
2.	Synthèse de composés bimétalliques indolyles.....	- 121 -

a.	Etude théorique	- 121 -
b.	Tentatives de synthèse de complexes bimétalliques indolyles.....	- 122 -
C.	Conclusion	- 126 -
	<u>Partie expérimentale</u>	- 127 -
	CHAPITRE 4 : COMPARAISON DES PLATEFORMES PINCE ET APPLICATIONS EN CATALYSE	- 135 -
A.	Comparaison des propriétés structurales et électroniques des complexes de types indényle, indolyle et indénylidène	- 137 -
1.	Comparaison structurale : influence trans.....	- 137 -
2.	Comparaison des propriétés de donation électronique	- 139 -
a.	Les complexes carbonyles	- 139 -
b.	Préparation du complexe $\{PdCO[Ind(Ph_2P=S)_2]\}$	- 141 -
c.	Préparation du complexe $\{PdCO[IndMe(Ph_2P=S)_2]\{BF_4\}\}$	- 145 -
d.	Préparation du complexe $\{PdCO[IndN(Ph_2P=S)_2]\{BF_4\}\}$	- 147 -
e.	Conclusion sur l'influence électronique des ligands pince.....	- 149 -
B.	Hydroamination catalytique d'alcène activé.....	- 151 -
1.	Introduction	- 151 -
a.	Généralités	- 151 -
b.	Métaux tardifs	- 152 -
2.	Préparation des catalyseurs.....	- 155 -
3.	Mise en place du protocole catalytique et résultats.....	- 158 -
C.	Allylation catalytique d'imines	- 160 -
1.	Introduction	- 160 -
2.	Préparation des catalyseurs.....	- 163 -
3.	Mise en place du système catalytique et résultats.....	- 165 -
4.	Interprétation des résultats et conclusion	- 166 -
D.	Conclusion	- 167 -
	<u>Partie expérimentale</u>	- 169 -
	CONCLUSION GENERALE	- 181 -
	ANNEXES	- 187 -

Avant-Propos

Avant-propos

Conditions générales de manipulation

La majorité des réactions présentées dans cette thèse ont été réalisées sous atmosphère inerte à l'aide de systèmes de type Schlenk sur rampe vide/argon. Les précurseurs métalliques et les complexes préparés ont été stockés en boîte à gants. Les solvants suivants : dichlorométhane, toluène, tétrahydrofurane, pentane, éther diéthylique et acétonitrile, ont été fraîchement séchés à l'aide du système de purificateur de solvant Mbraun SPS-800, puis dégazés. Le chloroforme, le toluène et le dichlorométhane deutérés utilisés pour les analyses RMN ont été séchés sur tamis moléculaire, filtrés et dégazés.

Appareillage

Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN)

Bruker Advance 300, 400 et 500 Mhz pour les analyses ^{31}P , ^1H , ^{13}C , (1D, 2D).

Les analyses à basse température ou à température variable ont été réalisées sur un appareil Brüker 400 MHz au service commun de RMN de l'université Paul Sabatier et sur un appareil Brüker 500MHz au service commun de RMN du laboratoire de chimie de coordination.

Toutes les analyses RMN ^{31}P sont découplées du proton.

Les constantes de couplages sont exprimées en Hertz (Hz). Les déplacements chimiques δ sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en ppm.

Les références sont le tétraméthylsilane pour le ^{13}C et le ^1H et l'acide phosphorique pour le ^{31}P .

Les abréviations suivantes ont été utilisées :

s : singulet

d : doublet ; dd : doublet dédoublé ; ddd : doublet dédoublé dédoublé

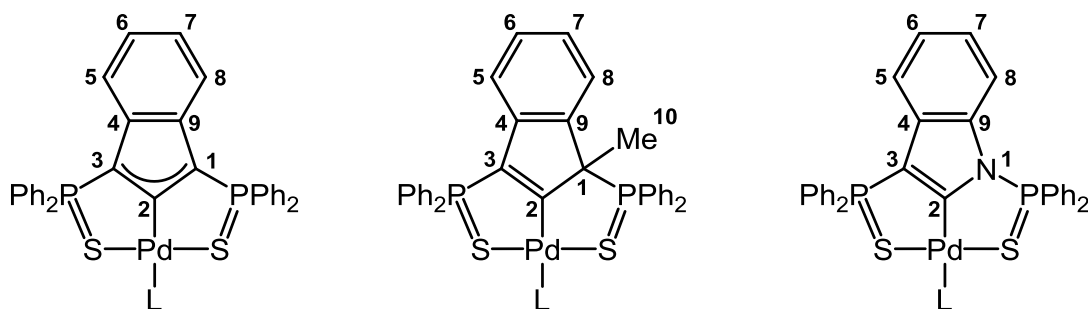
t : triplet

m : multiplet

br : broad, signal large

$J(\text{A,B})$ = constante de couplage entre A et B

Attribution RMN : numérotation des squelettes :



Point de fusion

Appareil digital Electrothermal.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masses ont été réalisés en utilisant la méthode d'ionisation par électrospray (ESI) sur un spectromètre MS/MS API-365. Les analyses hautes résolutions (HRMS) ont été réalisées soit par ionisation chimique à l'aide d'un appareil GCT 1^{er} Waters soit par ionisation électrospray en introduction directe avec un UPLC Xevo G2 Q TOF (Waters).

Microanalyse

Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II (LCC, Toulouse) et sur un Microanalyseur Flash EA1112 CHNS/O Thermo Electron (Centre régional de mesure physique de l'Ouest, Rennes).

Diffraction des rayons-X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Sonia Mallet-Ladeira et Nathalie Saffon-Merceron sur diffractomètre Bruker-AXS CCD-1000 et Bruker Kappa APEX II. L'affinement des structures a été réalisé à l'aide des programmes SHELXS-97¹ et SHELXL-97² au sein de l'institut chimique de Toulouse, au service commun de diffraction des rayons-X de l'université Paul Sabatier.

Tous les hydrogènes ont été fixés géométriquement et traités à l'aide de leurs atomes parents avec C-H = 0.95 Å (aromatic), 0.98 Å (CH₃), 0.99 Å (CH₂) or 1.0 Å (CH) with Uiso(H) = 1.2Ueq(CH, CH₂) or Uiso(H) = 1.5Ueq(CH₃). Les structures cristallographiques présentées dans cette thèse seront simplifiées : les hydrogènes n'apparaîtront pas et les phényles ne seront représentés que par leur carbone *ipso*.

¹ G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A46, 467.

² G. M. Sheldrick, Göttingen 1997.

Études théoriques

Les études théoriques ont été réalisées par le Professeur Laurent Marron au laboratoire LCPNO à l'INSA de Toulouse. Les atomes de phosphore, soufre, palladium, rhodium et azote ont été traités avec une combinaison pseudo-potentielle de Stuttgart-Dresden avec l'utilisation de leur base.^{3,4} Dans tous les cas, la base appliquée est augmentée par l'utilisation d'une fonction de polarisation (f pour Pd et Rh et d pour P, S et N).⁵ Les atomes C et N sont décrits d'après la base 6-31G(d,p) double- ζ .⁶ Les calculs ont été effectués avec les niveaux de théorie DFT par l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3PW91.^{7,8} Les optimisations de géométrie ont été effectuées sans restriction de symétrie, et la nature des extrêmes (minimum et état de transition) a été vérifiée par calcul des fréquences analytiques. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian 03.⁹

³ Andrae D., Haeussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H., *Theor.Chim. Acta*, **1990**, 77, 123.

⁴ Bergner A., Dolg M., Kuechle W., Stoll H., Preuss H., *Mol. Phys.*, **1993**, 80, 1431.

⁵ Ehlers A. W., Böhme M., Dapprich S., Gobbi A., Höllwarth A., Jonas V., Köhler K. F., Stegmann R., Veldkamp A., Frenking G., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 208, 111.

⁶ Hariharan P. C., Pople J. A., *Theor. Chim. Acta*, **1973**, 28, 213.

⁷ Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.

⁸ Burke K., Perdew J. P., Yang W. in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, (Eds: Dobson J. F.; Vignale G., Das M. P.), Springer, Heidelberg, **1998**.

⁹ Gaussian 03; version D-02, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Jr., Stratman R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A., Pittsburgh PA, **2006**.

Abbreviations :

Ar	Aryl
Alk	Alkyl
(<i>n</i> , <i>t</i>)Bu	<i>n</i> , <i>tertio</i> -butyl
CDCl ₃	<i>d</i> -Chloroforme
CD ₂ Cl ₂	<i>d</i> -Dichlorométhane
CO	Monoxyde de carbone
COD	Cyclooctadiène
C _{sp} ^x	Carbone hybridé sp ^x
Cy	Cyclohexyl
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
Et	Ethyl
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HO	Orbitale la plus haute occupée
<i>i</i> Pr	<i>isopropyl</i>
Me	Méthyl
MeCN	Acétonitrile (ACN)
MeOD	<i>d</i> -Méthanol
nbd	Norbornadiène
NBO	Natural Bonding Analysis
nBu ₄ N	tétrabutylammonium
Ph	Phényl
PhCN	Benzonitrile
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Σ	Somme
Ta	Température ambiante
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilane
Ts	Tosyl

Introduction générale

Introduction générale

Les complexes organométalliques sont connus depuis environ 200 ans. Au cours du XXème siècle, leurs préparations et leurs applications ont connus une augmentation quasi exponentielle. Régulièrement, ces complexes résultant de la combinaison entre des composés organiques et les métaux ont permis d'accomplir des prouesses scientifiques et sont à l'origine de nombreux procédés industriels de premier plan. Un exemple notable concerne les avancées réalisées dans le design de ligand pour les complexes à géométrie contrainte qui ont permis la mise en place de systèmes de polymérisation d'oléfines catalytique extrêmement performants et désormais utilisés à grande échelle.

Au cours des années 1970, une étape importante a été franchie avec la préparation des premiers complexes pince. Grâce à leur balance entre réactivité et stabilité, ces complexes tridentes ont donné accès à de nouvelles perspectives dans plusieurs domaines. Par exemple, la stabilisation d'espèces hautement actives a permis l'identification de mécanismes réactionnels. Mais encore, leur grande stabilité thermique a permis la mise en place de protocoles de réactions catalytiques dans des conditions de hautes températures. Ou au contraire l'activation de liaisons inertes a pu être réalisée dans des conditions relativement douces grâce à ces complexes. Aujourd'hui, alors que les avancées scientifiques majeures peuvent sembler appartenir au passé, les multiples possibilités structurales encore inexplorées des ligands pince leur donnent de grandes perspectives d'avenir.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux réalisés durant cette thèse. Récemment, l'équipe LBPB a mis au point une nouvelle plateforme pince basée sur un squelette indène. Cela a notamment permis l'apparition des premiers complexes de type 2-indénylidène. Cette thèse aura donc pour but d'introduire cette nouvelle famille de complexes pince de palladium (II). Dans un premier temps l'étude concernera le mécanisme de formation via notamment la préparation d'une version fonctionnalisée du ligand. Ensuite, un chapitre sera consacré à la mise en place d'une nouvelle plateforme indole pour étendre alors le panel à trois structures pince analogues de palladium. Enfin, une étude comparative sera menée pour identifier l'influence de chaque ligand sur les propriétés électroniques et la réactivité de ces complexes de palladium. Cette étude sera ponctuée par l'application en catalyse pour la formation de liaisons C-N et C-C.

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Ce chapitre a pour but d'introduire les résultats de trois années de thèse réalisées au sein du laboratoire HFA (Hétérochimie Fondamentale et Appliquée). Les travaux s'articulent autour de la synthèse et de l'étude d'une nouvelle famille de complexes pince au squelette indényle. Dans un premier temps, les complexes pince seront présentés dans leurs généralités, puis quelques exemples d'applications seront abordés. Ensuite, une nouvelle famille de complexes pince indényle sera abordée par le biais de la présentation des premiers résultats obtenus au sein de l'équipe LBPB (Ligands Bifonctionnels et Polymères Biodégradables) sur l'étude de modes de coordination originaux de l'indène.

A. Les Complexes Pince

À ce jour, la chimie des complexes pince a fait l'objet de nombreux travaux et ouvrages. Le but n'est donc pas de faire une présentation exhaustive de cette chimie mais d'illustrer certains points d'intérêt par des exemples représentatifs afin de présenter la problématique traitée dans ce manuscrit. En particulier, il a été choisi de mettre l'accent sur les différentes voies de préparation de ces complexes et leur pertinence d'un point de vue réactivité.

De nombreuses définitions sont possibles pour les complexes pince. La définition la plus générique est de parler de complexes métalliques présentant un ligand tridentate formant deux métallacycles adjacents et généralement coplanaires. Leur origine vient de l'étude d'un procédé "classique" de la chimie organométallique : la cyclométallation.

La cyclométallation définit toute réaction entre un métal de transition et un composé organique menant à la formation intramoléculaire d'une liaison σ Métal-Carbone.¹ Les réactions de cyclométallation sont étudiées depuis maintenant plus de 50 ans et restent encore aujourd'hui un sujet phare dans le quotidien de nombreux groupes de recherche. Le principe simplifié est le suivant : la coordination d'un hétéroatome sur un métal permet par proximité intramoléculaire l'activation d'une liaison généralement inerte C-X (X = H, C ou halogène majoritairement). Un exemple bien connu est l'*ortho*-métallation d'aryle (en anglais : DoM pour *directed ortho-metallation*). Le Schéma 1 expose un cas concret d'activation C-H en

¹ Pour des revues sur la cyclométallation voir notamment : a) Bruce M. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 73 ; b) Albrecht M., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 576 ; c) "The Chemistry Of Pincer Compounds", Morales-Morales D., Jensen C. M., Elsevier, 2007.

position *ortho* du phényle favorisée par la coordination d'une amine et dont l'orientation est fonction des substituants R.²

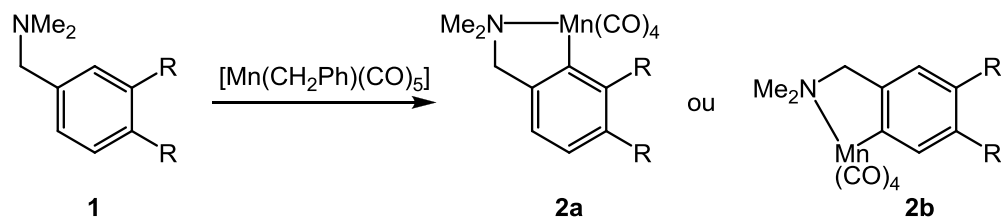


Schéma 1 : Exemple d'*ortho*-métallation dirigée par la coordination d'une amine.

Généralement très active, la liaison métal-carbone générée est alors stabilisée par l'effet chélate de la coordination de l'amine. Ici, le choix du substituant sur le phényle permet d'orienter l'activation de la liaison C-H en *ortho-ortho* (**2a**) ou *ortho-para* (**2b**). La formation du complexe de type **2b** est préférable lorsque R est un méthyle, alors qu'un groupement attracteur comme un méthoxy (OMe) favorise la formation d'un complexe de type **2a**.

À partir de ces observations, des équipes ont commencé à étudier la possibilité d'utiliser deux bras coordinants.

1. Les bicycles tridentes ou complexes pince

Dans les années 70, B. L. Shaw fut le premier à suggérer l'utilisation de deux bras coordinants de type phosphine dans le but d'accéder, *via* un mécanisme de cyclométallation, à la synthèse de systèmes tridentes PCP originaux.^{3a} Très rapidement van Koten, Noltes et Kaska lui emboîtèrent le pas avec la préparation de nouveaux métallacycles bicycliques.^{3b-d} Ce n'est qu'à la fin des années 80 que van Koten a finalement introduit la terminologie "Pincer" alors adoptée par les organométalliciens.⁴

Les complexes pince résultent de la formation de deux métallacycles adjacents de type $[\text{MX}_n(\text{EZE})\text{L}_m]$ (Schéma 2), où EZE est l'abréviation couramment utilisée pour désigner les ligands pince, E faisant référence aux hétéroatomes neutres latéraux soutenant la liaison M-Z

² Pfeffer M., Urriolabeitia E. P., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 643.

³ a) Moulton C. J., Shaw B. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1020 ; b) van Koten G., Timmer K., Noltes J. G., Spek A. L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 250 ; c) van Koten G., Jastrzebski. J. T. B. H., Noltes J. G., *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 148, 233 ; d) Creaser C. S., Kaska W. S., *Inorg. Chem. Acta*, **1978**, 30, 325.

⁴ Pour le premier article présentant le terme de "pincer" : van Koten G., *Pure Apl. Chem.*, **1989**, 61, 1681.

où Z est l'atome central lié au métal, généralement un carbone. Le Schéma 2 ci-dessous présente un aperçu des différentes modulations qu'il est possible d'apporter à un squelette pince classique afin d'influer sur les propriétés stériques et électroniques du complexe, et ainsi contrôler la réactivité de celui-ci. Par exemple, le simple remplacement d'un azote par un phosphore au niveau des groupements donneurs latéraux va fortement changer la densité électronique du centre métallique. Par ailleurs, la modification de l'atome central va directement influencer sur le site de coordination du centre métallique en *trans* du ligand pince et donc sur la réactivité du complexe. De même, la présence de bras latéraux asymétriques sur le ligand peut induire une réactivité stéréosélective du complexe métallique.

Dans la grande majorité des complexes pince, la taille des cycles respecte la tendance connue de la cyclométallation avec deux cycles à 5 chaînons.⁵

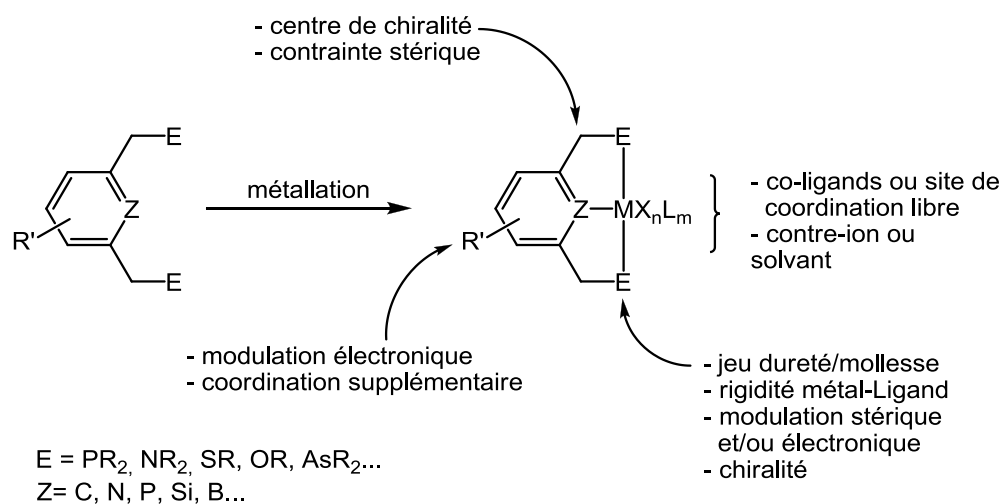


Schéma 2 : Représentation schématique d'un complexe pince incluant les effets et modifications potentiels.

Le squelette aryle est à la base du premier complexe pince PCP préparé par Shaw en 1976 (Figure 1), et est encore aujourd'hui le motif le plus utilisée.

⁵ a) Omae I., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 995 ; b) Bosque R., Maseras F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4040.

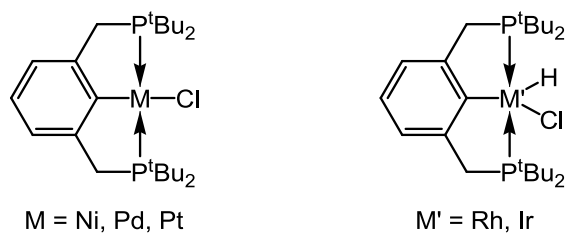


Figure 1 : Représentation des premiers complexes pince PCP préparés par Shaw en 1976.

Les deux cycles à 5 chaînons adjacents caractérisant les complexes pince sont généralement co-planaires et forment une structure rigide. Cette rigidité intrinsèque participe justement à la très grande stabilité thermique et chimique des complexes pince, leur donnant une grande souplesse d'utilisation. Ceci explique en grande partie le “boum” de diversification de structures qui a eu lieu ces quinze dernières années. Ces modifications ont eu pour principal enjeu la modulation de la réactivité du centre métallique. Ainsi la Figure 2 montre quelques exemples de modulations originales de systèmes pince.⁶

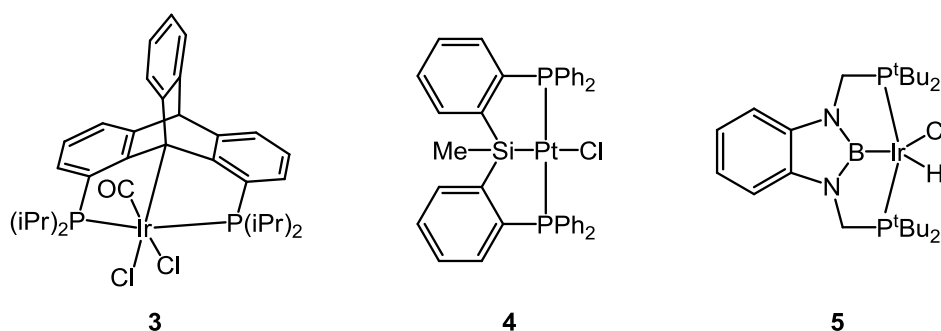


Figure 2 : Exemples de modulations de structures pince.

Ces trois exemples présentent chacun deux cycles à 5 chaînons et des bras latéraux de type phosphine. Le complexe **3** possède un carbone hybridé sp^3 en position centrale, tout en conservant une certaine rigidité de structure, à l'opposé d'un complexe pince présentant un C_{sp^3} alkyl linéaire (voir complexes **8** ou **24**) beaucoup plus flexible. Cette rigidité oriente les deux cycles de la pince dans deux plans distincts légèrement inclinés l'un par rapport à l'autre. Cette particularité se retrouve aussi dans le complexe **4** avec un silicium également hybridé sp^3 , ce qui les distingue de la majorité des complexes pince. Le complexe **5**, qui possède deux cycles à 5 chaînons coplanaires, se différencie par l'atome de bore en position

⁶ Exemple de modulation de ligand pince : a) Azerraf C., Gelman D., *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 10364 ; b) Segawa Y., Yamashita M., Nozaki K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9201 ; c) Mitton S. J., McDonald R., Turculet L., *Organometallics*, **2009**, *28*, 5122.

centrale. Les propriétés d'acide de Lewis de celui-ci qui sont stabilisées par délocalisation des paires non-liantes des deux azotes en α , influent sur les liaisons en *trans*. Il a notamment été montré que l'influence *trans* du bore dans le système PBP de Nozaki est plus forte que dans le cas d'un complexe pince $\text{PC}_{\text{aryl}}\text{P}$ d'Iridium analogue.^{6b,7}

Les possibilités de modulation des propriétés stériques et électroniques des ligands pince sont donc extrêmement variées, et permettent de modifier la réactivité des complexes métalliques.

Comme il a été évoqué précédemment, la plupart des complexes pince décrits dans la littérature possèdent deux cycles à 5 chaînons. Il existe cependant plusieurs exemples de métallacycles à 6 chaînons (Figure 3) présentant dans chaque cas une certaine flexibilité qui permet l'approche du métal sur le carbone central, induisant un twist marqué des deux cycles.⁸

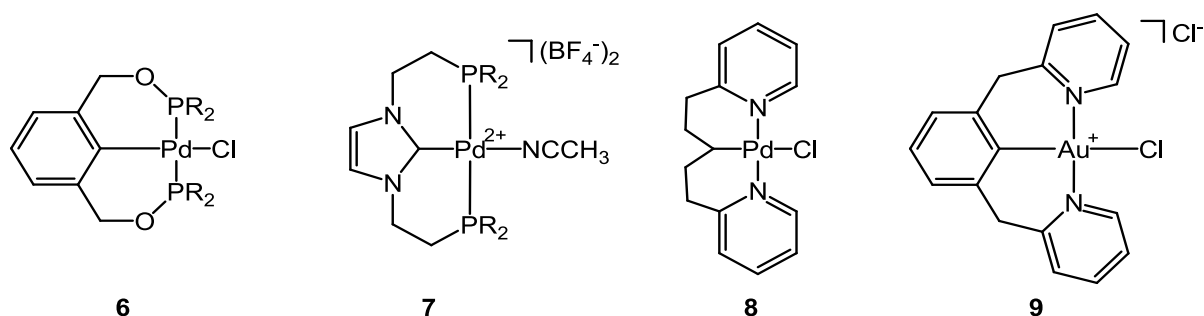


Figure 3 : Quelques exemples de complexes pince à 6 chaînons.

Le complexe **8** est un exemple rare de bicyclic à 6 chaînons dont la coordination centrale résulte de l'activation d'une liaison $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ et ce malgré la forte flexibilité de la chaîne carbonée séparant les deux pyridines coordonnées. La difficulté d'obtenir ce type de produit s'illustre par un rendement généralement assez faible, d'une valeur de 12% pour la préparation du complexe **8**.

⁷ La distance Ir-Cl est utilisée sur les complexes pince octaédriques $[\text{Ir}(\text{PXP})\text{CO}(\text{H})\text{Cl}]$ pour comparer l'influence *trans* des atomes sp^2 centraux : $d(\text{Ir}-\text{Cl}) = 2.531$ pour $\text{X}=\text{B}$ (ligand type **5**) et 2.463 \AA pour $\text{X}=\text{C}_{\text{aryl}}$, ce qui indique une influence *trans* beaucoup plus forte dans le cas du bore que dans celui d'un C_{sp^2} d'un système Aryle.

⁸ a) Naghipour A., Sabounchei S.J., Morales-Morales D., Canseco-Gonzales D., Jensen C. M., *Polyhedron*, **2007**, 26, 1445 ; b) Lee H.M., Zeng J. Y., Hu C-H., Lee M-T., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 21, 6822 ; c) Canty A. J., Patel J., Skelton B. W., White A. H., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 607, 194 ; d) Aleso G., Cinellu M. A., Stoccoro S., Zucca A., Minghetti G., Manassero C., Rizzato S., Swang O., Ghosh M. K., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10293.

Si la majorité des ligands pince sont monoanioniques, et de rares exemples sont dianioniques, il existe plusieurs cas de ligands pince neutres. Les cas les plus connus de complexes pince dont le ligand est neutre possèdent un motif pyridine central (des exemples seront présentés plus tard). Le système PCP de palladium **7** est un exemple original de ligand neutre, dont la partie centrale est un carbène de type N-hétérocyclique (NHC). Les NHC peuvent également être utilisés dans des bicycles à 5 chaînons ou encore en tant que bras latéral coordonnant (Schéma 14, ligand **37**).

Résultants d'études visant à stabiliser des carbènes originaux, les complexes pince à 4 chaînons sont plus rares. Le ligand est alors dianionique et dérivé d'un méthanediide. La faible taille des cycles en fait des structures tendues et réactives, ce qui explique le peu de diversification de structures des ligands. Cavell fut le premier à présenter des complexes de zirconium et de titane avec un ligand bis(phosphoranimino)méthanediide à la fin des années 1990 (Figure 4).⁹ Peu de temps après, Le Floch et Mézailles développèrent un système similaire avec un ligand bis(diphénylthiophosphinoyl)méthanediide (complexes **12** et **13**).¹⁰

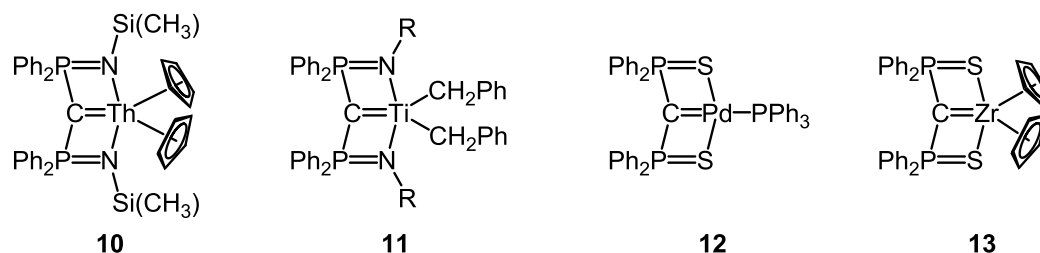


Figure 4 : Exemples de complexes pince à 4 chaînons (à gauche deux exemples de systèmes développés par Cavell et à droite deux exemples développés par Le Floch et Mézailles).

La Figure 4 présente de rares exemples de ligands pince formellement dianioniques. Si la nature de ces systèmes ne permet pas une grande variété structurale, elle autorise la coordination d'une grande variété de métaux. Récemment, ces structures ont notamment favorisé la préparation de complexes carbéniques de lanthanide et actinide stables.¹¹ De part

⁹ a) Cavell R. G., Kamalesh Babu R. P., Kasani A., McDonald R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5805 ; b) Kamalesh Babu R. P., McDonald R., Decker S. A., Klobukowski M., Cavell R. G., *Organometallics*, **1999**, 18, 4226.

¹⁰ a) Cantat T., Mezailles N., Ricard L., Jean Y., Le Floch P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6382 ; b) Cantat T., Ricard L., Mezailles N., Le Floch P., *Organometallics*, **2006**, 25, 6030.

¹¹ a) Ma G., Ferguson M. J., McDonald R., Cavell R. G., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 6500 ; b) Tourneux J-C., Berthet J-C., Cantat T., Thuéry P., Mezailles N., Le Floch P., Ephritikhine M., *Organometallics*, **2011**, 30, 2957.

leurs propriétés électroniques, ces complexes présentent une réactivité particulière, avec notamment un carbone central très réactif.¹²

Les structures dont les cycles ont 3 ou 7 chaînons, ou plus, sont quant à eux inexistantes car trop tendus et instables ou bien trop flexibles rendant la coordination centrale difficile pour des raisons entropiques.

2. Préparation des complexes pince

Si on se focalise sur les cas les plus largement répandus de complexes pince à base de ligand monoanionique, avec un carbone en position centrale, il existe trois voies principales de formation : l'activation de liaison C-H, l'activation de liaison C-X et la transmétallation.

a. Par activation de la liaison C-H centrale

L'activation de la liaison centrale C-H, qui conduit à la liaison σ M-C caractéristique des métallacycles, est la voie la plus utilisée. En effet, son principal avantage est de ne nécessiter aucune fonctionnalisation préliminaire du pro-ligand pour aider ou orienter la métallation. Ce fut la voie utilisée par Shaw pour la synthèse des premiers complexes pince PCP (Figure 1).^{3a} D'un autre côté, son principal défaut est que cette activation requiert souvent des conditions de réaction dures, telles que de hautes températures et/ou de longs temps de réaction. Même si la grande stabilité des produits ainsi formés minimise l'impact de ces derniers inconvénients, des modulations structurales de ligands ont permis d'avoir des conditions de préparation plus douces.

La plupart des ligands pince sont basés sur le squelette aryle. En effet, l'activation d'une liaison C_{sp^2} -H est en règle générale plus favorable que celle d'une liaison C_{sp^3} -H, la liaison formée Pd- C_{sp^2} étant significativement plus forte que la liaison Pd- C_{sp^3} .^{1,13} Un complexe pince avec un C_{sp^2} central sera donc plus "facile" à préparer, et le complexe formé plus stable qu'avec un C_{sp^3} . De plus, la rigidité intrinsèque du squelette aryle en comparaison au squelette

¹² Liddle S. T., Mills D. P., Wooles A. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 2164.

¹³ a) Thompson M. E., Baxter S. M., Bulls A. R., Burger B. J., Nolan M. C., Santarsiero B. D., Schaefer W. P., Bercaw J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 203; b) Jones W. D., Feher F. J., *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 91; c) Siegbahn E. M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12723; pour un exemple de démonstration d'activation d'une liaison C_{sp^2} -H aromatique favorable à une liaison C_{sp^2} -H oléfinique voir : d) Amoedo A., Adrio L. A., Antelo J. M., Martinez J., Pereira M. T., Fernandez A., Vila J. M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3016 ; pour un exemple d'étude de compétition entre l'activation d'une liaison C_{sp^3} -H et l'activation d'une liaison C_{sp^2} -H voir : e) Crespo M., Anderson C. M., Kfoury N., Font-Bardia M., Calvet T., *Organometallics*, **2012**, 31, 4401.

alkyle, beaucoup plus flexible, augmente statistiquement la proximité du métal de la liaison C-H et induit une plus grande stabilité. Le Schéma 3 montre un cas où la préférence de la métallation vers une plateforme aryle par rapport à un C_{sp^2} oléfinique privilégie la formation d'un cycle à 6 chaînons à celle d'un cycle à 5.^{13d} À l'aide de la polyvalence du soufre et de ses doublets non-liants, le complexe SNC intermédiaire **16** s'oligomérisse spontanément afin de combler la coordination du palladium(II) plan-carré. Ce tétramère peut facilement être dissocié par l'ajout d'un ligand plus fort, comme une diphosphine pour conduire à **17**.

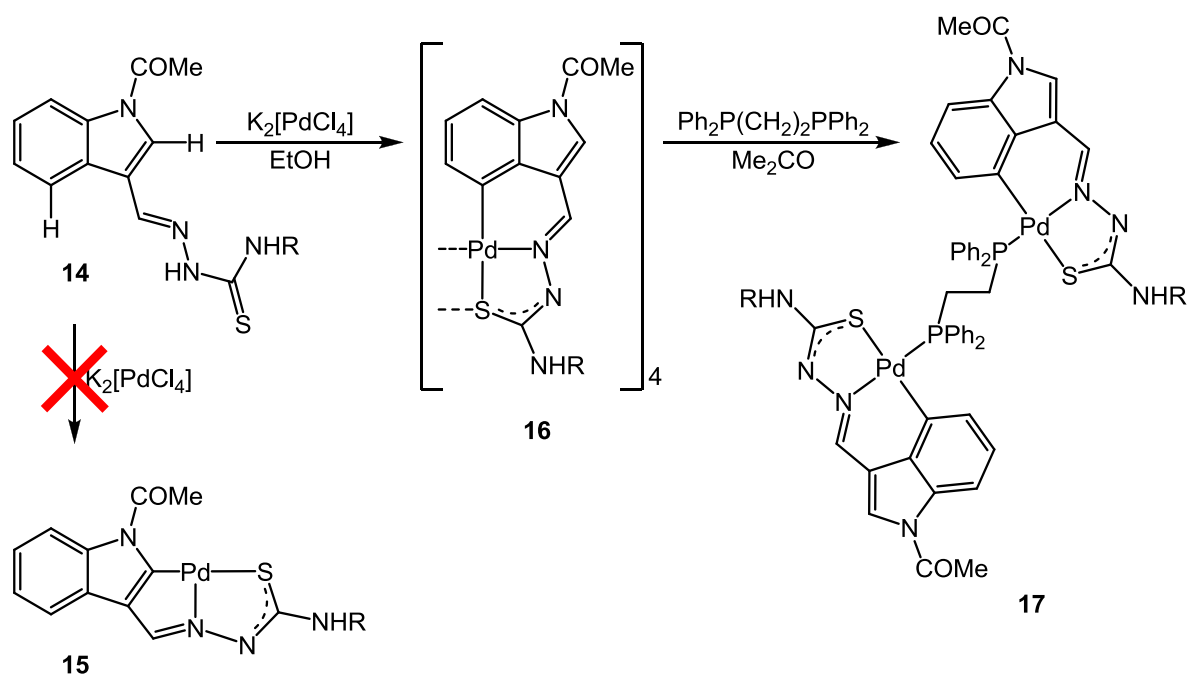


Schéma 3 :Cycloméallation préférentielle sur un C_{sp^2} aryle plutôt qu'un C_{sp^2} oléfinique.

Bien sûr, la faisabilité d'une activation C-H directe dépend de plusieurs facteurs, les principaux étant la nature des groupements donneurs latéraux et celle du précurseur métallique. Ainsi, il est judicieux d'orienter le choix des bras azotés, soufrés, phosphorés... en fonction du métal visé. De la même manière, le simple changement de substituants sur l'hétéroélément donneur peut dramatiquement changer les conditions de réaction et la faisabilité de la formation du complexe pince.¹⁴ Par exemple, l'augmentation de la densité électronique sur une phosphine peut être modulée en remplaçant des phényles par des

¹⁴ a) Rimml H., Venanzi L. M., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 259 ; b) Bennett M. A., Jin H., Willis A. C., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 451, 249; c) Gorla F., Venanzi L. M., Albinati A., *Organometallics*, **1994**, 13, 43; d) Cross R. J., Kennedy A. R., Muir K. W., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 487, 227; e) van der Boom M. E., Kraatz H.-B., Hassner L., Ben-David Y., Milstein D., *Organometallics*, **1999**, 18, 3873; f) Jouaiti A., Geoffroy M., Terron G., Bernardinelli G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2251.

tert-butyles. D'un autre côté, lors de l'utilisation de groupements donneurs peu coordinants, il est également possible de favoriser cette activation en utilisant un précurseur de palladium préalablement activé par cationisation (Schéma 4).¹⁵

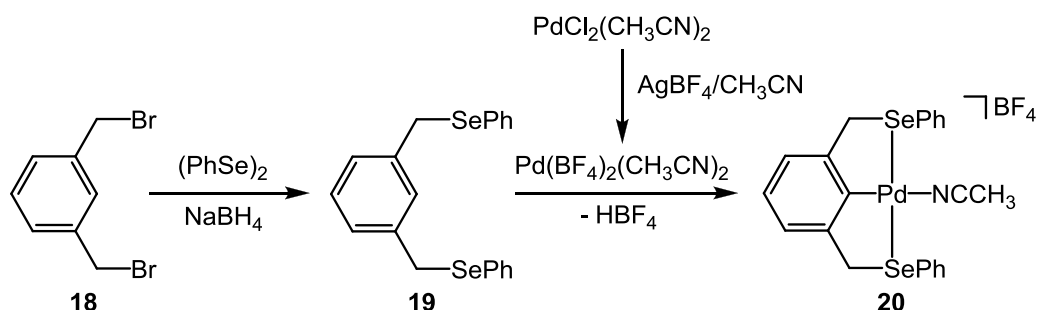


Schéma 4 : Exemple de synthèse de complexe pince par activation C-H rendue possible avec la cationisation *in-situ* du précurseur de palladium.

Cette approche par préparation *in-situ* du précurseur métallique cationique, permet ici de coordonner les atomes de séléniums plutôt faiblement donneurs du ligand pince.

Cette activation C-H peut se produire de différentes manières. Les intermédiaires mis en jeu lors des différents mécanismes d'activation sont rarement observés. Ces mécanismes dépendent du métal et de ses propriétés électroniques, mais aussi des contraintes stériques et des capacités coordinantes du ligand (Schéma 5).

¹⁵ Selander N., Szabó K. J., *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2048.

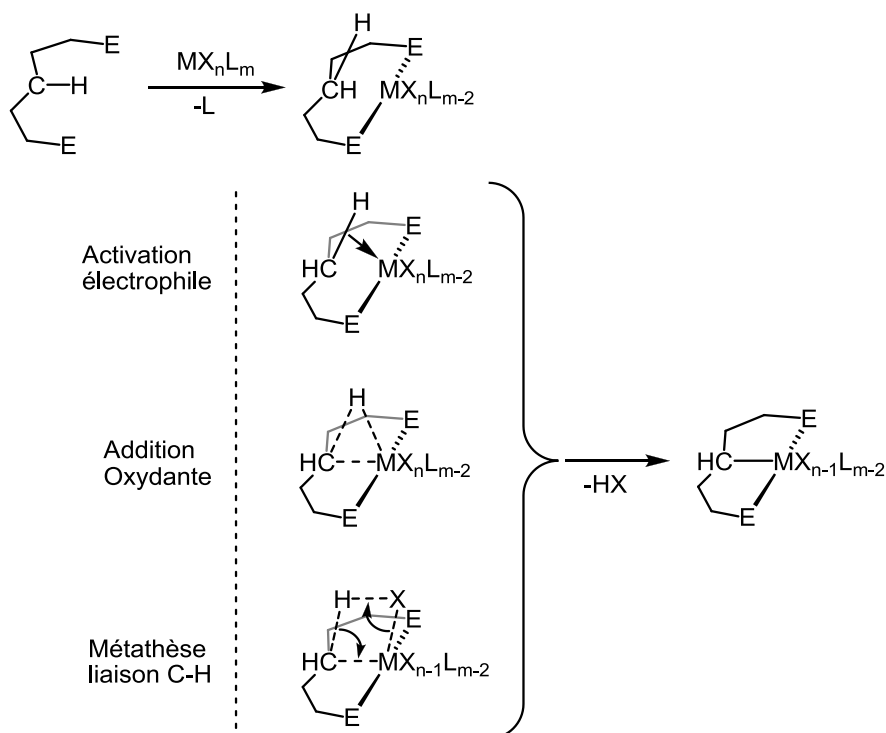


Schéma 5: Représentation schématique des différentes possibilités d'activation de liaison C-H lors de la formation de complexe pince.

– L'activation électrophile met en jeu des métaux tardifs pauvres en électrons. Le palladium (II) est classiquement un bon candidat pour ce type d'activation. Dans ce cas il est possible de faire l'analogie avec la substitution électrophile aromatique, laquelle induit la formation d'un intermédiaire E-C arénium. Cependant, des études ont montré qu'il était également possible de décrire le phénomène comme une approche agostique de la liaison C-H sur le centre métallique.¹⁶ La présence sur le métal d'un ligand partant à caractère basique, comme un acétate, facilite d'autant plus le phénomène grâce à une interaction de type liaison hydrogène jusqu'au piégeage du proton généré. L'exemple présenté sur le Schéma 6 montre la possibilité d'isoler le complexe intermédiaire de ruthénium avec la liaison agostique $C_{\text{aryle}}\text{-H} \rightarrow \text{Métal}$.¹⁷ L'utilisation d'un alcool primaire en présence du ligand PC(H)P **21**, du précurseur de ruthénium et d'une amine conduit par décarboxylation au complexe pince $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PCP})]$. À partir de cette observation, Gusev a utilisé un alcool secondaire de manière à limiter la possibilité de décarboxylation de l'alcool, en absence d'amine et en présence de H_2 , il a ainsi obtenu le complexe **22** où une interaction agostique est confirmée par spectroscopie RMN et diffraction des rayons-X.

¹⁶ Davies D. L., Donald S. M. A., Macgregor S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13754.

¹⁷ Gusev D. G., Madott M., Dolgushin F. M., Lyssenko K. A., Antipin M. Y., *Organometallics*, **2000**, 19, 1734.

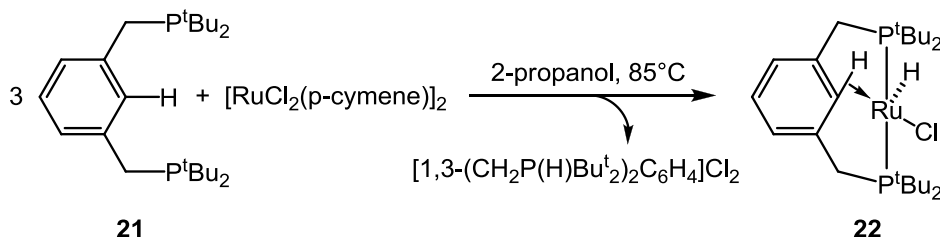


Schéma 6 : Mise en évidence d'activation C-H par liaison agostique intermédiaire.

– L'addition oxydante nécessite un métal plutôt riche en électrons, capable de former un complexe avec un état d'oxydation élevé. L'orbitale d la plus haute occupée du métal va alors interagir avec l'orbitale σ^* de la liaison C-H. Le centre métallique doit pouvoir accepter facilement un état d'oxydation élevé, de manière à avoir une énergie d'activation relativement faible. Dans le cas des complexes d'iridium ou de rhodium (au degré d'oxydation +I), les complexes pinces obtenus correspondent souvent aux produits de l'addition oxydante (Schéma 7).¹⁸ Les études de caractérisation menées par Shaw l'ont amené à conclure sur la disposition en *trans* des deux hydrogènes de la liaison HC–IrH.

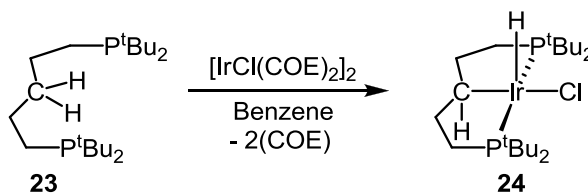


Schéma 7 : Exemple d'activation C-H par addition oxydante.

– Enfin, la métathèse de liaison σ a généralement lieu lors de l'utilisation de métaux précoces, pauvres en électrons et possédant une grande valence. Elle implique la présence d'un ligand à caractère basique sur le métal, par exemple un ligand alkyl ou amido. Cela correspond à la déprotonation du carbone central concertée avec la complexation.

La plupart du temps aucun intermédiaire n'est observable, et il est difficile de connaître le mécanisme d'activation mis en jeu. Ainsi la nature des éléments utilisés sera déterminante.

¹⁸ a) Crocker C., Empsell H. D., Errington R. J., Hyde E. M., McDonald W. S., Markham R., Norton M. C., Shaw B. L., Weeks B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 7, 1217; b) autre exemple d'addition oxydante de liaison C-H pour la formation d'un complexe pince d'iridium : Nemeh S., Flecher R. J., Gierling K., Maichle-Mössmer C., Mayer H. A., Kaska W. C., *Organometallics*, **1998**, 17, 2003.

L'oxydation du centre métallique couplé à la formation d'un complexe hydrure permet cependant de conclure au mécanisme d'addition oxydante (Schéma 7).

b. Activation de liaison C-X ($X \neq H$)

Cette voie, équivalente à une addition oxydante, est une méthode séduisante lorsque l'activation de liaison C-H directe ne fonctionne pas. En effet, elle nécessite peu de fonctionnalisation chimique du ligand, celle-ci se limitant généralement à l'introduction d'halogène ou pseudo-halogène sur le carbone central.

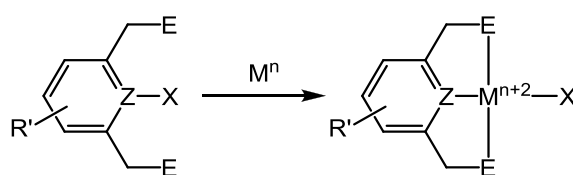


Schéma 8 : Schématisation du processus d'addition oxydante lors de la formation de complexes pince.

Les bras latéraux des ligands NCN sont moins coordinants que les PCP, de ce fait ils peuvent parfois être moins aptes à l'activation de la liaison C-H centrale.¹⁹ L'utilisation d'un analogue C-halogène s'avère alors très utile pour permettre la complexation pince par addition oxydante sur le centre métallique (Schéma 9).²⁰

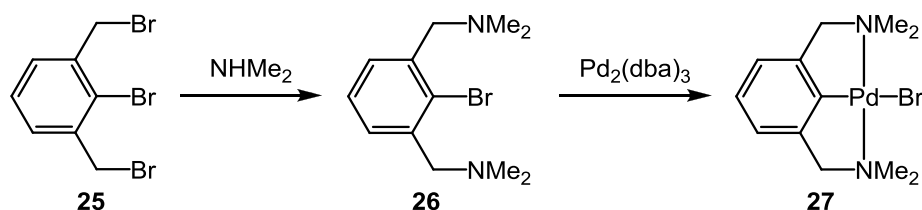


Schéma 9 : Exemple de préparation de complexe pince NCN par addition oxydante.

Dans une revue de 2011, Szabó souligne le fait que le pro-ligand **26** est sensible et réagit avec le CO_2 de l'air. Généré *in-situ*, il permet en présence d'un précurseur de palladium(0), la formation par addition oxydante du complexe pince **27**, qui se trouve être beaucoup plus stable que le ligand d'origine.¹⁵

¹⁹ Albrecht M., van Koten G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3750.

²⁰ Alster P. L., Baesjou P. J., Janssen M. D., Kooijman H., Sicherer-Roetman A., Spek A. L., van Koten G., *Organometallics*, **1992**, 11, 4124.

Partant du Taddol, Binol ou encore du bisphénanthrol, Szabó a préparé une série de pro-ligands aryles chiraux.^{15,21} Puis la formation des complexes pince de palladium chiraux a été réalisée par la coordination des phosphines latérales et addition oxydante de la liaison C-I centrale.

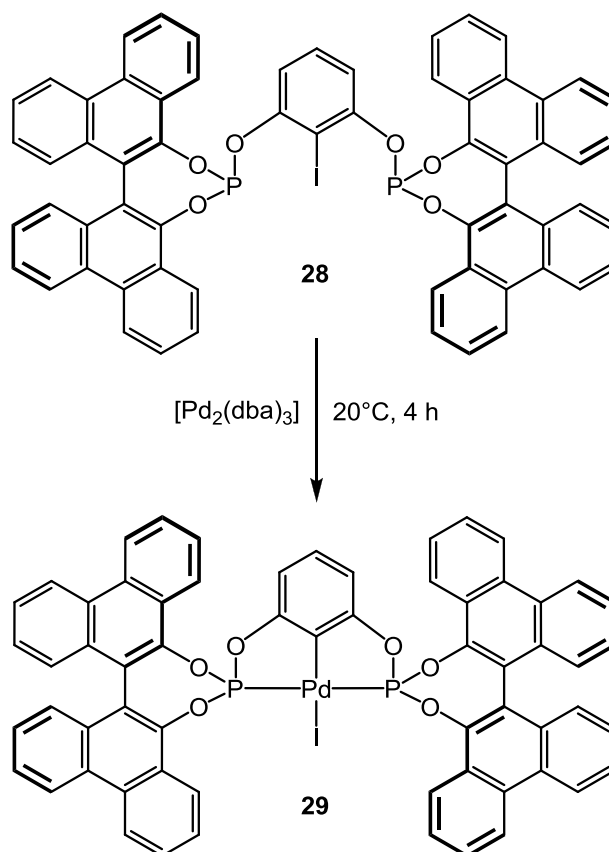


Schéma 10 : Préparation d'un complexe pince chiral de palladium à partir d'un pro-ligand dérivé du bisphénanthrol.

Le Schéma 10 illustre la formation du complexe pince **29** par addition oxydante du Pd(0) sur la liaison C-I centrale du pro-ligand **28** suite aux coordinations des deux phosphines.

Si X est généralement un halogène, il existe également des cas, relativement rares, où la métallation centrale se fait *via* l'activation d'une liaison C-C. Le Schéma 11 ci-après montre un autre exemple d'addition oxydante d'une liaison C_{sp2}-C_{sp3} sur un précurseur de Rh(I) pour former le complexe **31**.²²

²¹ a) Wallner O. A., Olsson V. J., Erikson L., Szabó K. J., *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, 359, 1767; b) Aydin J., Kumar K. S., Wallner O. A., Szabó K.J., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4689; c) Aydin J., Conrad C. S., Szabó K. J., *Org. Lett.*, **2008**, 10, 5175.

²² Liou S-Y., van der Boom M. E., Milstein D., *Chem. Comm.*, **1998**, 687.

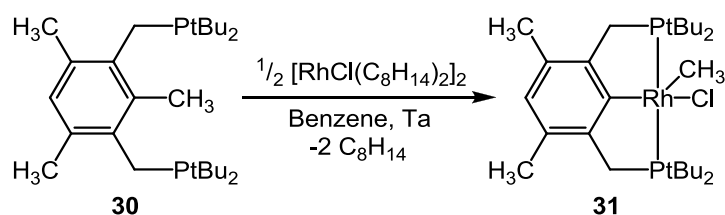


Schéma 11 : Addition oxydante de liaison C-C sur un précurseur de rhodium(I) pour donner un complexe pince de rhodium(III).

Dans cet exemple, Milstein met en évidence la régiosélectivité de l'activation C-C grâce à la coordination des phosphines, dont la double coordination est indispensable à l'addition oxydante. Par conséquent, les deux autres méthyles présents sur le cycle aryle ne réagissent pas avec le rhodium. Lors de cette série d'études, il a également mis en évidence l'hydrogénolyse de liaisons simples fortes C-C et C-N par le biais de la formation de complexes pince.²³

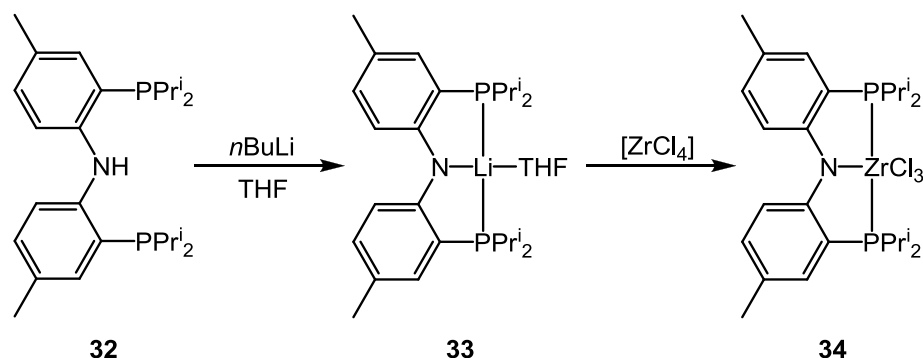
c. Transmétallation

La transmétallation est une méthode utilisée généralement lorsque les deux précédentes restent infructueuses. Dans le cas de l'utilisation de métaux peu enclins à l'activation de liaison C-H ou à l'addition oxydante, ce qui concerne notamment les métaux précoces ou tardifs du groupe 11 comme l'or. Cette méthode implique plusieurs modifications du ligand, utilisant parfois des produits et des intermédiaires sensibles à l'air et à l'humidité. Cette modification va alors donner une meilleure sélectivité et/ou faisabilité de formation du métallacycle.

Les intermédiaires lithiés font partie des intermédiaires très répandus pour la transmétallation et concerne principalement les métaux précoces (groupe 4 notamment), généralement moins enclins à l'activation C-H. Les complexes de lithium sont généralement sensibles et la plupart générés *in-situ*. L'exemple du Schéma 12 présente un cas où le complexe de lithium **33** est isolé et dont la structure est caractérisée par diffraction des rayons X.²⁴

²³ a) Gandelman M., Milstein D., *Chem Comm*, **2000**, 1603 ; b) van Der Boom M. E., Milstein D., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1759.

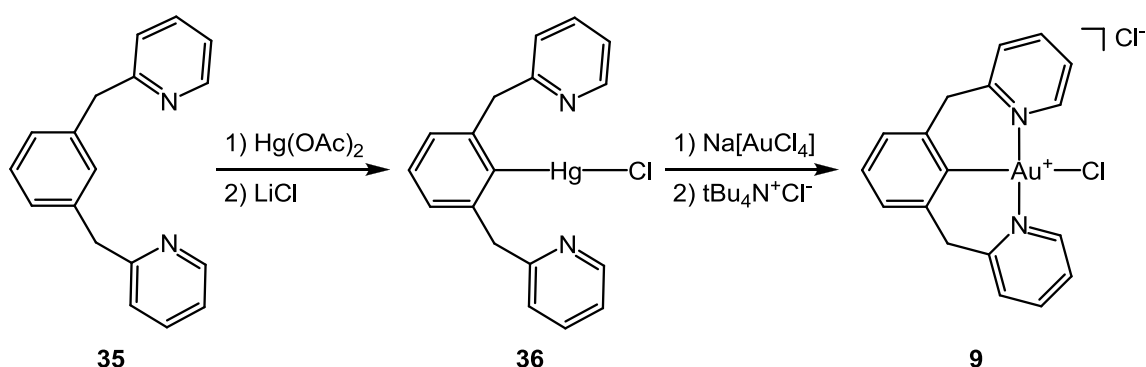
²⁴ Weng W., Yang L., Foxman B. M., Ozerov O. V., *Organometallics*, **2004**, 23, 4700.

Schéma 12 : Exemple de complexe pince de zirconium préparé *via* transmétallation Li/Zr.

Ces complexes de zirconium préparés par Ozerov servent de point de départ à la préparation de complexes alkyle et alkylidène de zirconium. Le zirconium ayant en général plus d'affinité pour des donneurs plus durs que les phosphines, comme les bras azotés par exemple, cette méthode de transmétallation facilite la formation du complexe pince. Cette méthodologie a ensuite été utilisée par le même groupe pour la préparation de complexes pince de titane.²⁵

La transmétallation se retrouve régulièrement lors de la préparation de complexes pince d'or(III) qui est moins enclin à l'addition oxydante ou l'activation C-H que d'autres métaux tardifs comme le palladium, par exemple.²⁶ Mais l'or(III) ayant la capacité d'oxyder les composés lithiés, l'utilisation de ce modèle reste souvent infructueuse. Il est alors nécessaire de recourir à d'autres métaux comme le mercure, l'argent ou encore l'étain.

Ainsi, le complexe d'or **9** présenté en Figure 3 avec deux cycles à 6 chaînons a été préparé par transmétallation à partir d'un complexe intermédiaire de mercure **36** (Schéma 13).⁸

Schéma 13 : Exemple de complexe d'or à 6 chaînons préparé *via* transmétallation or/mercure.

²⁵ Bailey B. C., Huffman J. C., Mindiola D. J., Weng W., Ozerov O. V., *Organometallics*, **2005**, 24, 1390.

²⁶ Pour des exemples de cyclométallation de complexe d'or via l'activation de liaison C-H voir : a) Ona-Burgos P., Fernandez I., Rocas L., Fernandez L. T., Garcia-Granda S., Ortiz F. L., *Organometallics*, **2009**, 28, 1739 ; b) Hendersen W., *Advances in Organometallic Chemistry*, **2006**, 54, 207.

D'autres exemples peuvent être cités, comme la préparation de trois complexes pince originaux CNN différents, présentant un bras carbénique (NHC), et un ligand pince formellement neutre (Schéma 14).²⁷ L'utilisation d'Ag₂O, en tant que base, permet la génération du complexe carbénique [Ag⁺] et la préparation d'un intermédiaire d'argent **38**. Ensuite, cet intermédiaire assiste par transmétallation la formation des trois complexes **39**, **40** et **41**.

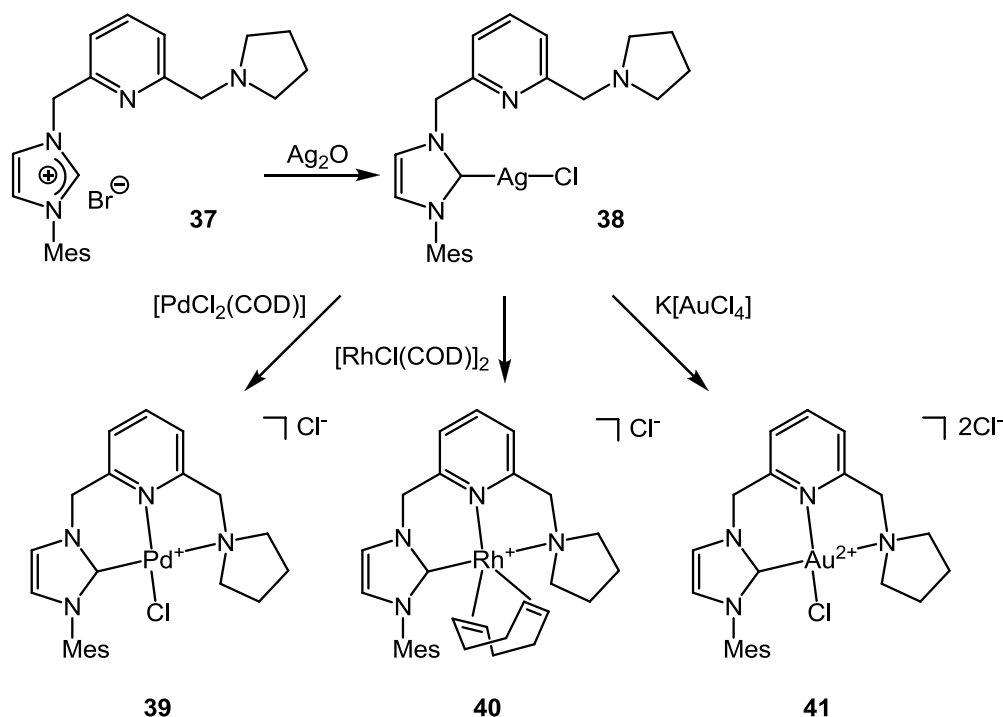


Schéma 14 : Exemples de complexe d'or, de rhodium et de palladium préparés par transmétallation à partir d'un même complexe d'argent.

Ici l'intermédiaire d'argent donne accès à différents complexes pince impliquant des métaux tardifs des groupes 9, 10 et 11. Ainsi, Sanchez acquiert un panel de réactivités simplement à partir d'un même précurseur d'argent.

d. Cyclotransmétallation

Cette méthode, moins directe, est plus rare. Elle consiste concrètement à remplacer un métallacycle par un autre. Van Koten fut le premier à réellement développer cette méthode

²⁷ Boronat M., Corma A., Gonzales-Arellano C., Iglesias M., Sanchez F., *Organometallics*, **2010**, 29, 134.

comme voie de préparation de complexes pince.²⁸ Le Schéma 15 montre ainsi la synthèse d'un complexe pince chiral PCP par transcyclométallation avec un complexe pince NCN de ruthénium.

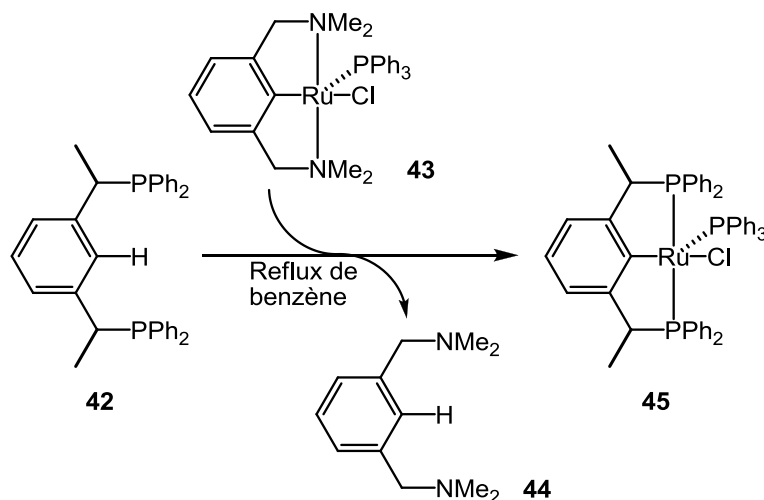


Schéma 15 : Exemple de transcyclométallation pour la préparation de complexe pince chiral de ruthénium.

La faisabilité de ce type de réaction réside certainement dans la plus grande force de liaison $M-E_{\text{(Final)}}$ par rapport à $M-E_{\text{(Départ)}}$ (ici par exemple la liaison Ru-P finale est plus forte que Ru-N). Cependant, la nécessité de chauffer le milieu réactionnel à reflux du benzène est significative d'une certaine inertie du complexe NCN de départ.

3. Réactivité des complexes pince

Les paragraphes précédents ont fait état d'une nature stable et rigide des complexes pince. Cependant, au cours de ces vingt dernières années, ils ont su montrer une réactivité étonnante. En effet, la modularité des ligands pince a permis une grande maîtrise de la réactivité des métaux. D'un côté, les systèmes pince ont permis l'activation d'entités connues pour être inertes. D'un autre, certains systèmes ont permis de stabiliser des intermédiaires hautement réactifs et d'identifier des mécanismes. Cela est respectivement dû à une forte contrainte géométrique de l'environnement du métal, ou à une stabilité cinétique importante apportée

²⁸ a) Dani P., Albrecht M., van Klink G. P. M., van Koten G., *Organometallics*, **2000**, 19, 4468; b) Albrecht M., Dani P., Lutz M., Spek A. L., van Koten G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11822; c) Albrecht M., James S. L., Veldman N., Spek A. L., van Koten G., *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 709.

par les deux cycles. Enfin, de nombreux travaux de catalyse utilisent aujourd'hui des complexes pince de transition.

a. Activation de petites molécules : CO₂, NH₃

i CO₂

L'activation en vue de fonctionnalisation de petites molécules présente un fort intérêt pour la communauté scientifique. Par exemple la fonctionnalisation du CO₂ constitue un enjeu économique et écologique majeur dans la société actuelle.²⁹ Ainsi de nombreux projets voient le jour chaque année concernant l'activation du dioxyde de carbone. En 2003, Morales-Morales a mis en évidence le premier complexe η^2 -CO₂ d'iridium supporté par un ligand pince PCP (Schéma 16).³⁰

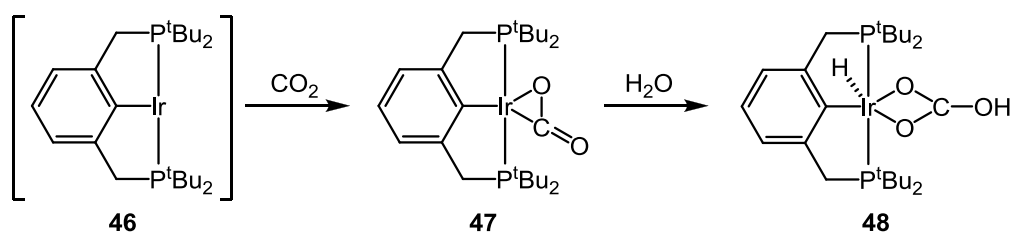


Schéma 16 : Activation-fonctionnalisation de dioxyde de carbone par un complexe PCP d'iridium.

Le complexe d'iridium(I) insaturé **46** utilisé comme point de départ est généré *in-situ* à partir d'un complexe d'Ir(III)-dihydrure réagissant comme agent d'hydrogénation de *tert*-butyléthylène. Cette déshydrogénation réductrice du complexe d'iridium est réalisée sous une atmosphère de dioxyde de carbone et donne lieu à la formation d'un mélange de deux produits. Le premier se trouve être très sensible à l'air et à l'humidité et correspond au complexe η^2 -CO₂ d'iridium **47**. Le second est beaucoup plus stable à l'air et est la conséquence de la réaction du premier avec les traces d'eau présentes dans le CO₂ utilisé, soit un complexe hydrogénocarbonate d'iridium **48**. En raison de sa sensibilité, le complexe **47** n'a été caractérisé que par spectroscopie RMN ³¹P et Infra-Rouge du solide. La présence d'une coordination η^2 du CO₂ est confirmée par les fortes absorbances dans le spectre IR observées à 1756 et 1149 cm⁻¹ en comparaison à des composés η^2 -CO₂ de nickel

²⁹ Exemple de revue de transformation du dioxyde de carbone : Sakakura T., Choi J-C., Yasuda H., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2365.

³⁰ Lee D. W., Jensen C. M., Morales-Morales D., *Organometallics*, **2003**, 22, 4744.

précédemment décrits.³¹ S'il s'agit d'une réaction chimiquement intéressante, le procédé de fonctionnalisation de CO₂ est ici uniquement stœchiométrique et non catalytique.

Très étudiés lors de ces vingt dernières années, les systèmes catalytiques développés pour l'hydrogénation du CO₂ sont aujourd'hui très performants. Cependant, celle-ci nécessite de travailler avec des métaux très onéreux tels que le rhodium, le ruthénium, l'iridium ou encore le palladium ainsi que sous très haute pression de CO₂ et H₂ (40 à 200 bars de pression totale).³² Récemment, Milstein a présenté un système catalytique d'hydrogénation de CO₂ très intéressant.³³ En effet, celle-ci est réalisée dans des conditions de pression moindre (6-10 bars au total) et à 80 °C, et son intérêt réside principalement dans l'utilisation d'un complexe pince PNP de fer, stable, simple à préparer et surtout très économique (Schéma 17).

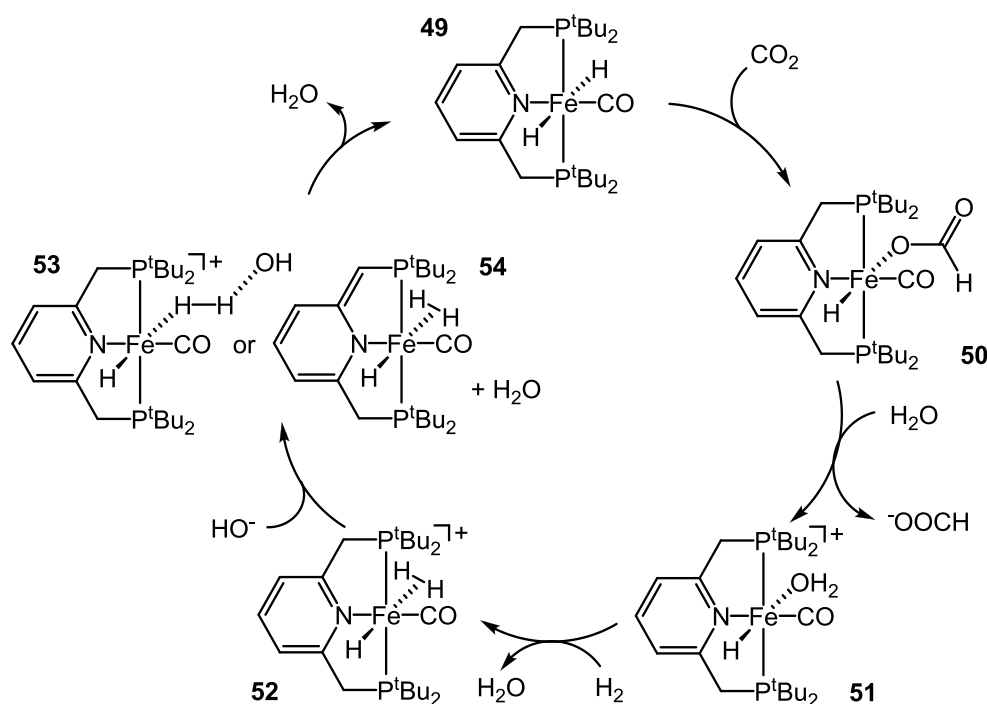


Schéma 17 : Mécanisme proposé par Milstein pour l'hydrogénation de CO₂ par un complexe PNP de fer.

L'étape la plus importante du cycle proposé ci-dessus est l'insertion de l'hydrure sur le CO₂ pour donner le complexe **50**. La suite du cycle consiste en la régénération du complexe actif

³¹ a) Aresta M., Nobile C. F., Albano V. G., Forni E., Manassero M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1975**, 636 ;
b) Aresta M., Nobile C. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 708.

³² Jessop P. G., Joo F., Tai C.-C., *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248, 2425.

³³ Langer R., Diskin-Posner Y., Leitun G., Shimon L. J. W., Ben-David Y., Milstein D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 9948.

en présence d' H_2 et d'eau. Si l'intérêt du système de Milstein réside dans la douceur des conditions de réaction et l'utilisation de fer, l'activité bien que très raisonnable, avec un maximum de 788 TON (*turnover number*), reste très en dessous des systèmes "phare".²⁹ Notamment, le système le plus efficace connu est un complexe pince PNP d'iridium décrit par Nozaki avec 3 500 000 TON (Schéma 18).³⁴

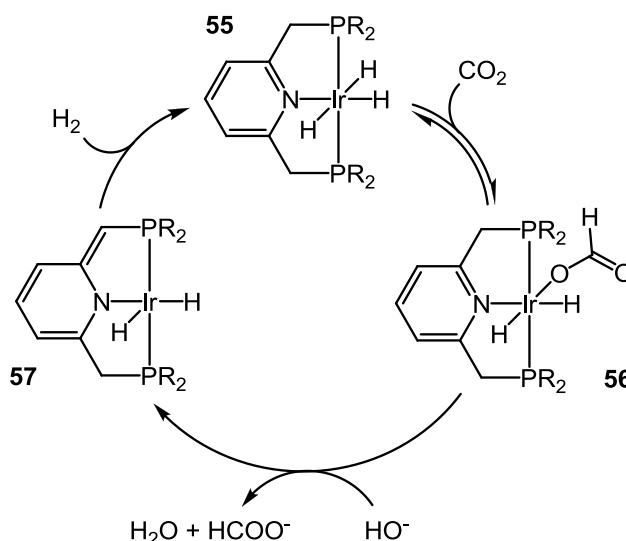


Schéma 18 : Cycle catalytique proposé par Nozaki pour l'hydrogénation de CO_2 .

Le mécanisme d'hydrogénation proposé par Nozaki met en évidence la possibilité de coopérativité ligand-métal. Ainsi, la capacité de la pyridine à subir une désaromatisation (**57**) entraîne en conséquence la coopérativité du système et la dissociation de H_2 pour reformer l'espèce catalytique active **55**. Cependant, pour atteindre cette réactivité record, le système a besoin d'être sous haute pression (60 bar) et haute température à 120 °C.

ii NH_3

L'activation et la fonctionnalisation d'ammoniac (NH_3) présente également un réel intérêt de part la pertinence des composés azotés dans le milieu pharmaceutique et le nombre important de produits naturels azotés. C'est pourquoi de nombreux groupes de recherche sont très intéressés par l'utilisation et la fonctionnalisation de l'ammoniac.³⁵

³⁴ Tanaka R., Yamashita M., Nozaki K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14168.

³⁵ a) Pour le premier exemple caractéristique d'activation d'ammoniac par un métal de transition voir : Zhao J., Goldman A. S., Hartwig J. F., *Science*, **2005**, *307*, 1080 ; b) pour une revue sur l'activation N-H d'ammoniac suivi du couplage N-C voir : Kretschmer R., Schlagen M., Schwarz H., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 40 ; c) autre

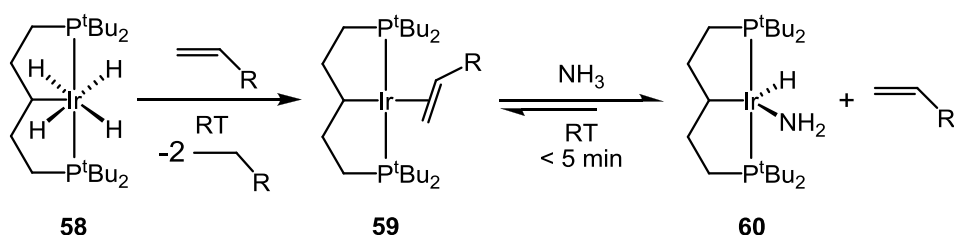


Schéma 19 : Premier exemple d'activation N-H d'ammoniac effectué par un système pince d'iridium.

Le Schéma 19 présente le premier exemple d'activation N-H d'ammoniac par addition oxydante sur un métal de transition. Le système pince PCP d'iridium possède ici un carbone central de type alkyle.^{35a} L'addition oxydante de l'ammoniac donnant le complexe (PCP)Ir(H)(NH₂) **60** est réversible et conduit à un équilibre en présence d'un alcène suffisamment riche (équilibre en présence de 1-pentène mais pas avec l'éthylène). Malgré la faible stabilité du complexe d'addition, ce système fut en 2005 une première étape clef vers la fonctionnalisation catalytique de NH₃ pour la formation de molécules à plus haute valeur ajoutée. En 2009, Turculet présente à son tour un système pince capable d'activer l'ammoniac.^{35c} Beaucoup de changements sont apportés au ligand dans le but premier de pouvoir varier jusqu'à la nature du métal capable d'activer la liaison N-H (Schéma 20).

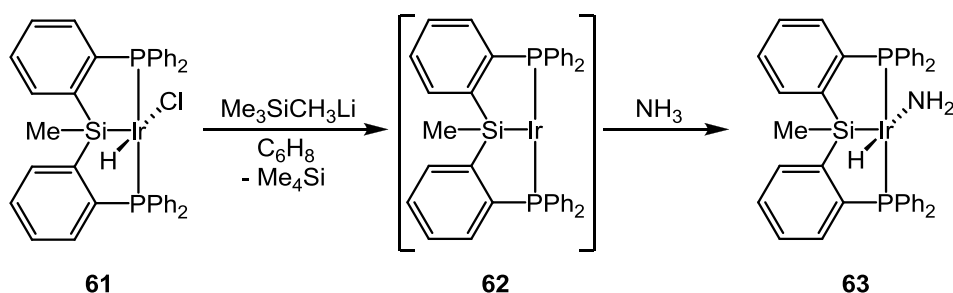


Schéma 20 : Nouveau système pince capable d'activer la liaison N-H d'ammoniac.

Dans le cas du système PSiP coordonné au rhodium, l'ammoniac, ainsi que les autres amines testées, se comportent uniquement comme des ligands L, coordonnés par leur doublet non liant. Cette coordination L est le principal problème de l'activation de l'ammoniac et autres amines par les métaux de transition à l'heure actuelle. D'un autre côté, le complexe PSiP d'iridium amido généré **63** se montre très intéressant car beaucoup plus stable que le système PCP **60** présenté par Hartwig (Schéma 19), et beaucoup moins sensible à l'élimination réductrice

exemple de complexe pince pour l'activation d'ammoniac : Morgan E., Maclean D. F., McDonald R., Turculet L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14234.

(E.R.) de la liaison N-H en présence d'alcène ou d'arène. La sensibilité du complexe **60** concernant les équilibres d'addition-élimination de NH_3 , activation de liaison C-D du benzène et coordination-décoordination d'alcène a notamment été montrée dans une étude d'échange H/D de groupe vinylique catalysé par **60**. La différence électronique entre les deux structures s'observe également par la différence de géométrie adoptée par les complexes amido **60** et **63**. Identifié comme pyramide à base carré (PBC) pour **63**, elle est intermédiaire entre pyramide à base carré et bipyramide à base triangulaire pour **60**.

Les exemples présentés ici pour l'activation d'ammoniac sont représentatifs de l'intérêt de développer de nouvelles structures de ligands pince. En effet, l'effet *trans* très différent entre le carbone et le silicium, ainsi que les différences géométriques influent de manière très importante sur la stabilité et la réactivité du complexe amido généré. De plus, si la synthèse de complexes amido par activation de l'ammoniac est une avancée majeure, les systèmes présentés nécessitent d'être optimisés pour permettre une réactivité et une fonctionnalisation catalytique de l'ammoniac.

b. L'intérêt des complexes pince pour la stabilisation d'espèces hautement réactives

Il a donc été présenté à la fois l'extrême stabilité et la grande réactivité des complexes pince. Tout est alors modifiable selon l'objectif visé, en jouant sur le centre métallique, les bras latéraux ou le squelette principal (Schéma 2). C'est ainsi que Brookhart a pu entièrement caractériser en solution un complexe σ -méthane de rhodium (Schéma 21).³⁶

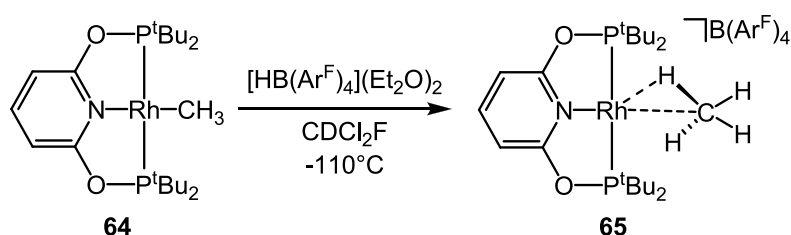


Schéma 21 : Premier exemple de liaison M-($\sigma\text{C-H}$) à l'aide d'un complexe PONOP de Rh.

Cet exemple est très caractéristique, car le complexe σ -alcane **65**, formé par protonation du précurseur rhodium-méthyl **64**, a été caractérisé en solution par spectroscopie RMN. Cette étude a ainsi permis de mettre en évidence un intermédiaire recherché par les chimistes

³⁶ Bernskoetter W. H., Schauer C. K., Goldberg K. I., Brookhart M., *Science*, **2009**, 326, 553.

organométalliciens lors d'étude de la réaction de clivage de liaison C-H (ou activation C-H) d'alcane. L'utilisation de bras latéraux OP^tBu_2 moins donneurs que $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$ limite l'élimination réductrice du méthane en maîtrisant et limitant la densité électronique du centre métallique. Plus récemment, un travail de Weller a permis d'isoler le premier complexe de rhodium σ -alcane à l'état solide.³⁷

Dans le même ordre d'idées, Heinekey a utilisé une plateforme aryle POCOP de manière à observer un complexe $\sigma\text{-H}_2$ de cobalt **67** (Schéma 22).³⁸

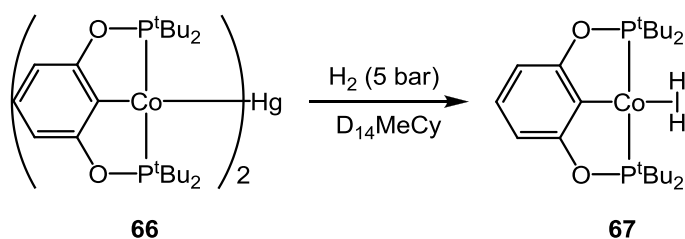


Schéma 22: Complexe σ -dihydrogène de cobalt supporté par un ligand POCOP.

Le Schéma 22 montre l'unique exemple de complexe σ -dihydrogène de cobalt caractérisé en solution par spectroscopie RMN à basse température (-80°C), identifiant ainsi pour la première fois l'intermédiaire précédant en principe la formation d'un dihydrure de cobalt, extrêmement réactif. A nouveau ici, la modulation structurale du ligand pince permet de maîtriser la densité électronique du métal de manière à limiter l'addition oxydante de H_2 et d'observer, certes à -80°C , le complexe $\sigma\text{-H}_2$.

Les deux exemples précédents ont permis, par le biais d'une structure pince, d'observer ce qui jusqu'alors n'était que des intermédiaires supposés lors de réactions d'addition, activation ou encore de couplage catalysées par les métaux de transition.

Il est intéressant de citer un exemple, où un mécanisme complet de production électrocatalytique d'hydrogène a été mis en évidence avec l'utilisation d'un ligand pince PCP (Schéma 23).³⁹

³⁷ Pike S., Thompson A. L., Algarra A. G., Apperley D. C., MacGregor S. A., Weller A. S., *Science*, **2012**, 337, 1648.

³⁸ Hebden T. J., St. John A. J., Gusev D. G., Kaminsky W., Goldberg K. I., Heinekey D. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 1873.

³⁹ Luca O. R., Blakemore J. D., Konezny S. J., Praetorius J. M., Schmeier T. J., Hunsiger G. B., Batista V. S., Brudvig G. W., Hazari N., Crabtree R. H., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8704.

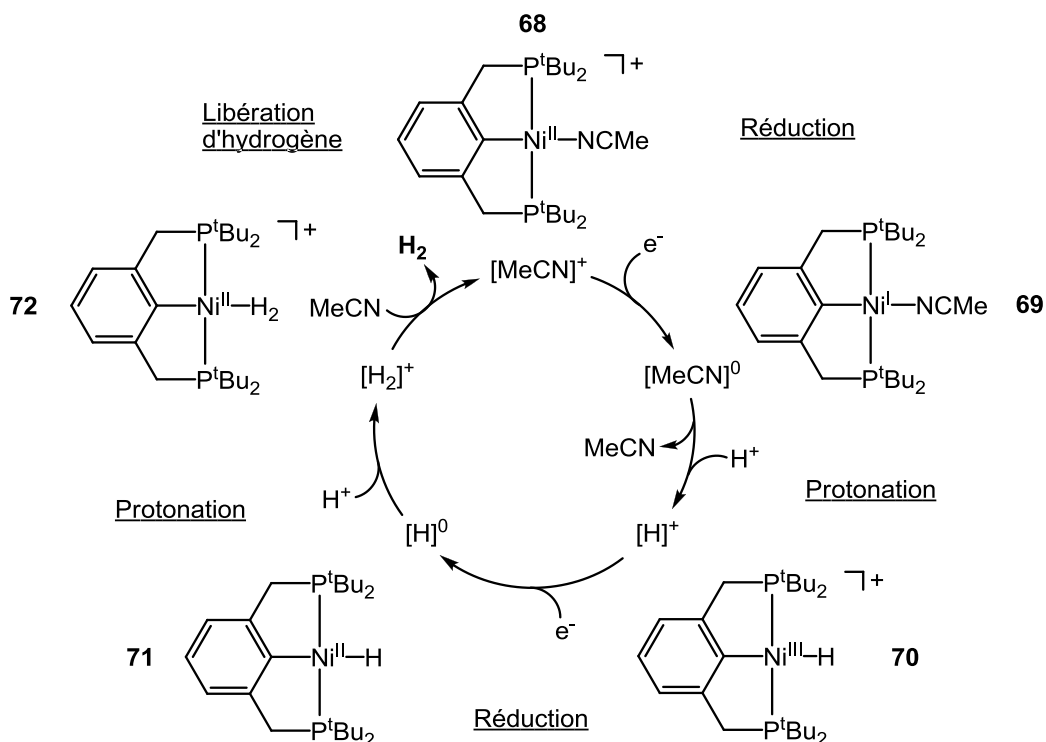
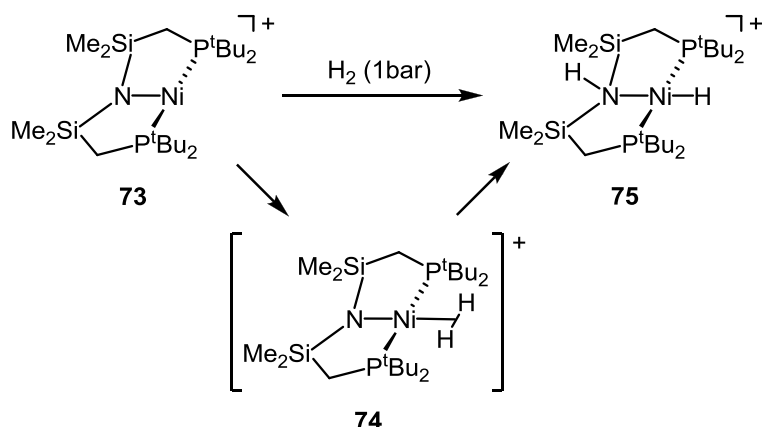


Schéma 23 : Complexe PCP de nickel utilisé par Crabtree pour décrire le mécanisme de formation électrocatalytique d'hydrogène.

Suite à des calculs théoriques, Crabtree a pu proposer le mécanisme ci-dessus. Les étapes ont ensuite été mises en évidence expérimentalement. La possibilité de formation du complexe hydrure **70** a été établie suite à l'étude électrochimique du complexe **71** synthétisé indépendamment. Puis, l'ajout d'acide au complexe **71** en présence d'acétonitrile a montré la libération de dihydrogène et la formation du complexe **68**. Bien que la réactivité de ce système ne soit pas très compétitive, l'utilisation du ligand pince PCP a permis de confirmer expérimentalement les étapes clefs du cycle catalytique proposé. La proposition du passage par le complexe **72** est notamment appuyée par l'étude préalablement effectuée par Caulton démontrant l'observation d'un complexe $\sigma\text{-H}_2$ de nickel (II) par spectroscopie RMN ^1H à froid (Schéma 24).⁴⁰

⁴⁰ He T., Tsvekov N. P. Andino J. G., Gao X., Fullmer B. C., Caulton K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 910.

Schéma 24 : Observation expérimentale d'un intermédiaire H₂-Ni(II).

L'ajout d'une atmosphère d'H₂ à -78 °C a permis par incrément de 10 °C d'observer par spectrométrie RMN ³¹P et ¹H un produit intermédiaire à la formation de **75**. Ce produit, identifié comme le complexe dihydrogène **74**, se montre extrêmement réactif. Habituellement effectué en présence de base de Brønsted de type amine, la dissociation hétérolytique d'hydrogène ne permet pas de voir l'intermédiaire correspondant à l'approche sigma de H₂ sur le centre métallique. Dans ce cas, la cinétique de dissociation se voit être ralentie par la position "éloignée" de la base intramoléculaire en *trans* de l'approche de H₂. Ce qui nécessite une barrière énergétique de dissociation suffisamment élevée pour permettre l'observation temporaire du complexe σ-H₂ de nickel.

Plus récemment, Heinekey a publié le premier complexe σ-H₂ de nickel entièrement caractérisé par spectroscopie RMN et diffraction des Rayons-X (Schéma 25).⁴¹

⁴¹ Connelly S., Zimmerman A. C., Kaminsky W., Heinekey D. M., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 15932.

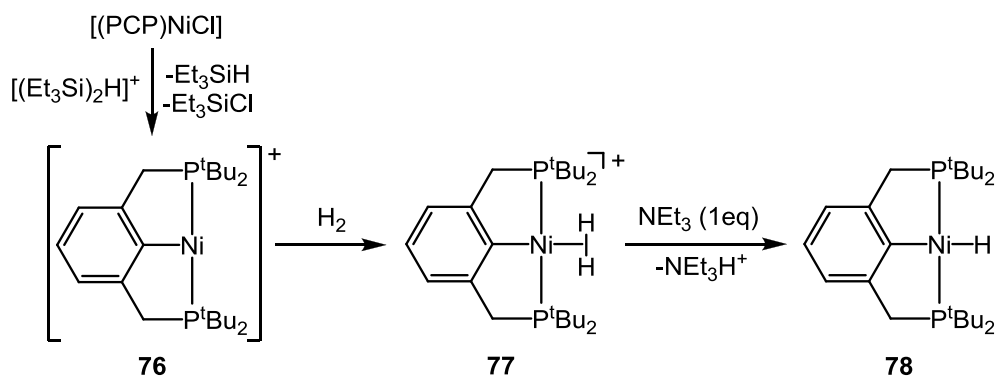


Schéma 25 : Système pince ayant permis la première caractérisation complète d'un complexe $\sigma\text{-H}_2$ de nickel(II) **77**.

De cette manière le complexe de nickel insaturé **76** permet sous une atmosphère d'hydrogène d'isoler le complexe Ni-H_2 **77**. Les données RMN montrent une certaine fluxionalité du ligand avec une possible rotation aux environs des températures ambiantes. La structure cristallographique du complexe confirme néanmoins la coordination σ de H_2 . De la même manière que pour l'exemple précédent (Schéma 24), l'ajout d'une amine vient immédiatement favoriser la dissociation hétérolytique de H_2 pour former le complexe hydruure **78**.

c. Activités catalytiques notables des complexes pince ($\neq \text{CO}_2$)

i Réaction de déshydrogénation d'alcanes

Les réactions de déshydrogénation/fonctionnalisation d'alcanes représentent un des intérêts majeurs de ces dernières décennies. Les systèmes catalytiques efficaces mis au point dans ce sens nécessitent des conditions extrêmes de réaction avec de très hautes températures et donnant la plupart du temps un mélange de produits. Vers la fin des années 1990, le développement des complexes pince a donné de nouvelles perspectives intéressantes. C'est ainsi que Jensen a mis au point un système de déshydrogénation du cyclohexane pour la préparation de benzène catalysée par un métal de transition (Figure 5).⁴²

⁴² Gupta M., Hagen C., Kaska W. C., Cramer R. E., Jensen C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 840.

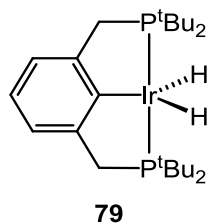


Figure 5 : Complexe pince PCP d'iridium utilisé par Jensen pour la déshydrogénation catalytique du cyclohexane.

La préparation de benzène à partir de la déshydrogénation du cyclohexane se fait généralement aux environs de 500 °C. Le système de Jensen permet de baisser considérablement la température effective de réaction à 200 °C. Ces travaux vantent ainsi les mérites du ligand pince PCP donnant cette réactivité unique au centre métallique tout en gardant une stabilité permettant au système de fonctionner en catalyse à de telles températures.

Peu de temps après, sur la même base que pour le complexe de la Figure 5, en utilisant deux types de phosphine différentes $t\text{-BuPCP}$ et $i\text{-PrPCP}$, Jensen et Goldman ont présenté une nouvelle fois le premier système catalytique efficace et sélectif pour la préparation d' α -oléfines par déshydrogénation d'alcane linéaires.⁴³

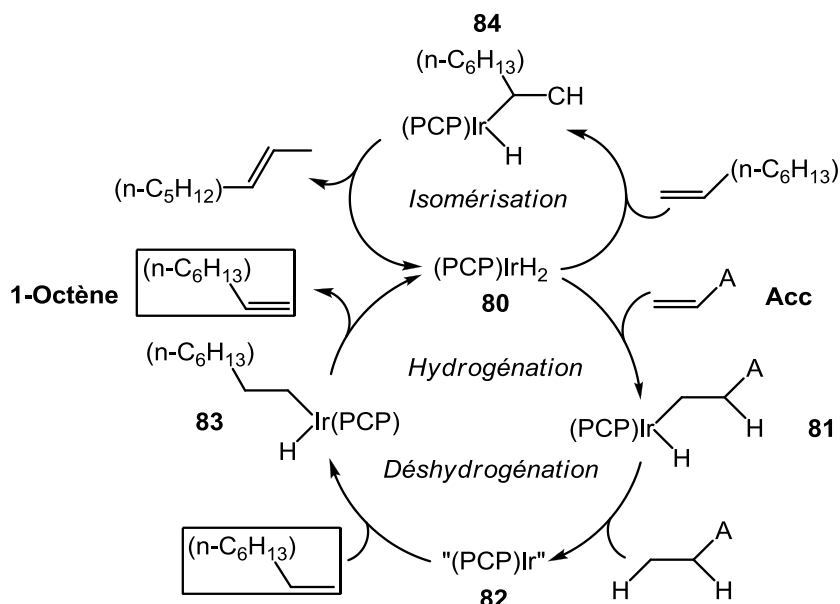


Schéma 26 : Proposition de mécanisme pour la déshydrogénation sélective et l'isomérisation d'octène.

⁴³ Liu F., Pak E. B., Singh B., Jensen C. M., Goldman A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4086.

Les différents résultats obtenus lors de cette étude conduisent à la proposition du mécanisme présenté ci-dessus. Celui-ci met en évidence le fait que la sélectivité est très dépendante du système accepteur (**Acc**) utilisé et la compétition d'insertion dans la liaison Ir-H de **80** avec le produit **1-octène** formé. Ainsi plus l'insertion est favorable à **Acc**, plus la sélectivité est élevée car cela permet d'autant moins au **1-octène** de s'insérer pour l'isomérisation. Les études ont alors permis de déterminer que le complexe $^{i\text{-Pr}}\text{PCP}$ est le plus réactif des deux utilisés, mais $^{t\text{-Bu}}\text{PCP}$ est le plus sélectif avec l'utilisation de 1-décène comme accepteur. Ce dernier couple permet d'obtenir une sélectivité de 84% en isomère 1-octène, ce qui est remarquable.

Partant de ces résultats encourageants, Brookhart et Goldman ont mis au point un procédé catalytique très intéressant de "métathèse d'alcane".⁴⁴ Cette catalyse "Tandem" utilise les propriétés de déshydrogénation/hydrogénation des alcanes des complexes PCP d'iridium discutés précédemment et la métathèse d'alcènes catalysée par le catalyseur "Mo-F12" mis au point par Schrock (Schéma 27).^{44c}

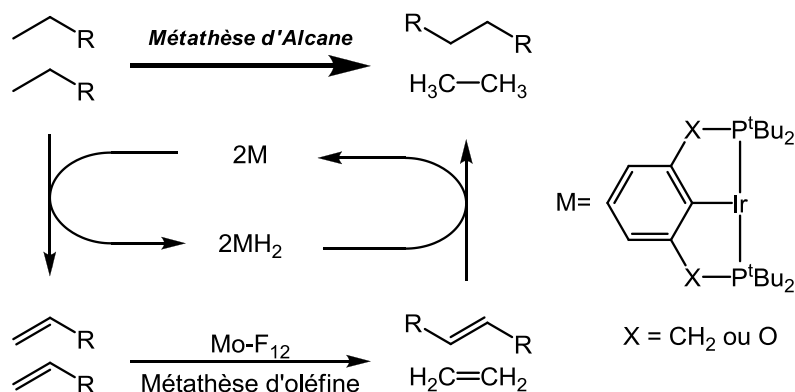


Schéma 27 : Métathèse d'Alcane par catalyse Tandem.

Combinant ainsi les propriétés des deux catalyseurs, le système s'avère très efficace pour la synthèse d'alcane linéaires. Malheureusement les nombreuses combinaisons possibles dans le milieu et les réactions d'isomérisation parasites du complexe pince donnent au final un certain nombre de produits aux longueurs de chaînes variées. Il serait désormais très intéressant d'optimiser ce système pour améliorer le rendement et la sélectivité, notamment

⁴⁴ a) Goldman A. S., Roy A. Y., Huang Z., Ahuja R., Schinski W., Brookhart M., *Science*, **2006**, 312, 257; b) Haibach M. C., Kundu S., Brookhart M., Goldman A. S., *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 947; c) catalyseur "Mo-F12" : Schrock R. R., *Chem. Comm.*, **2005**, 2773.

avec un catalyseur de métathèse d'alcène plus robuste et un complexe pince moins enclin à l'isomérisation.

ii Réaction de couplage Carbone-Carbone

Cette grande famille de complexes pince a donc su trouver une place importante dans le domaine de la catalyse par les métaux de transition. De nombreux exemples de réactions de couplage carbone-carbone sont désormais disponibles dans la littérature. Ainsi, les plus connus, les couplages de Heck, Suzuki-Miyaura, Negishi, Sonogashira, etc..., ont tous été étudiés avec des systèmes pince. Si le modèle du couplage de Heck est connu et implique le couple catalytique Pd(0)/Pd(II), les complexes pince de palladium développés par Szabó ont permis de mettre en évidence un mécanisme inusuel impliquant cette fois le couple Pd(II)/Pd(IV) (Schéma 28) en présence d'un iode hypervalent Ar_2IX comme agent oxydant.^{45,46}

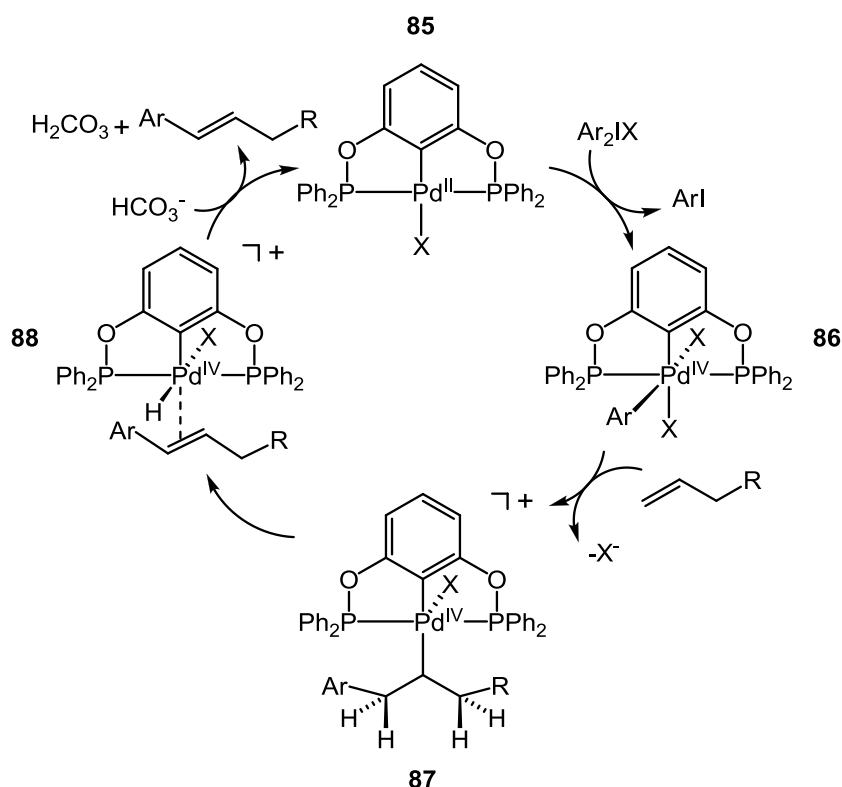


Schéma 28 : Proposition de mécanisme pour le couplage de Heck impliquant le couple Pd(II)/Pd(IV).

⁴⁵ a) Aydin J., Larsson J. M., Selander N., Szabó K. J., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2852; b) Pilarski L. T., Selander, N., Böse D., Szabó K. J., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 5518; pour d'autres exemples de réaction de couplage proposant l'implication du couple Pd(II)/Pd(IV) : c) Bolliger J. L., Blacque O., Frech C. M., *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 7969 ; d) Wang H., Liu J., Deng Y., Min T., Yu G., Wu X., Yang Z., Lei A., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 1499 ; e) Gerber R., Blacque O., Frech C. M., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 8996.

⁴⁶ Revue présentant plusieurs propositions de mécanisme de couplage C-C impliquant le couple Pd(II)/Pd(IV) dans des complexes pince : Zhang H., Lei A., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 8745.

Les systèmes pince utilisés pour le couplage de Heck induisent systématiquement la décoordination du ligand pince pour former le Pd(0) alors actif pour la catalyse. Szabó avance l'intérêt de son système en expliquant qu'ainsi le catalyseur n'est pas dégradé. La première étape consiste à oxyder le Pd(II) *via* l'utilisation d'un iode hypervalent pour former le complexe Pd(IV) **86**. Puis l'insertion de l'oléfine dans la liaison Pd-Aryle formée précède l'élimination réductrice du ligand alkyle du complexe **87**. Les intermédiaires ne sont en aucun cas observés. Les preuves d'un mécanisme *via* le couple Pd(II)/Pd(IV) résident principalement dans la démonstration de l'absence de Pd(0). Dans ce sens, les tests réalisés en présence de mercure prouvent l'absence de Pd(0) potentiellement responsable de l'efficacité de la catalyse dans le milieu. En effet, le test "d'empoisonnement" au mercure est connu pour stopper la réactivité du Pd(0) dans les processus catalytique. L'intérêt de ce type de cycle catalytique par rapport au cycle "classique" (Pd(0)/Pd(II)), réside principalement dans la robustesse du complexe et l'omniprésence du ligand pince sur le palladium tout au long du processus. De ce fait, il est possible d'envisager une induction asymétrique à l'aide d'un ligand pince chiral.

L'utilisation des complexes pince pour les catalyses énantiosélectives est justement un sujet très actuel. En effet, la rigidité, la stabilité et la nature enveloppante de leur structure font de ces composés d'excellents candidats à la synthèse asymétrique.⁴⁷ Ainsi, le Schéma 29, montre un exemple d'addition de Michael asymétrique d'un α -cyanoester sur une méthyl-vinyl-cétone.^{47a,b}

⁴⁷ a) Takenka K., Uozumi Y., *Org. Lett.*, **2004**, 6, 1833 ; b) Takenka K., Minakawa M., Uozumi Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12273; c) Langlotz B. K., Wadehohl H., Gade L. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4670.

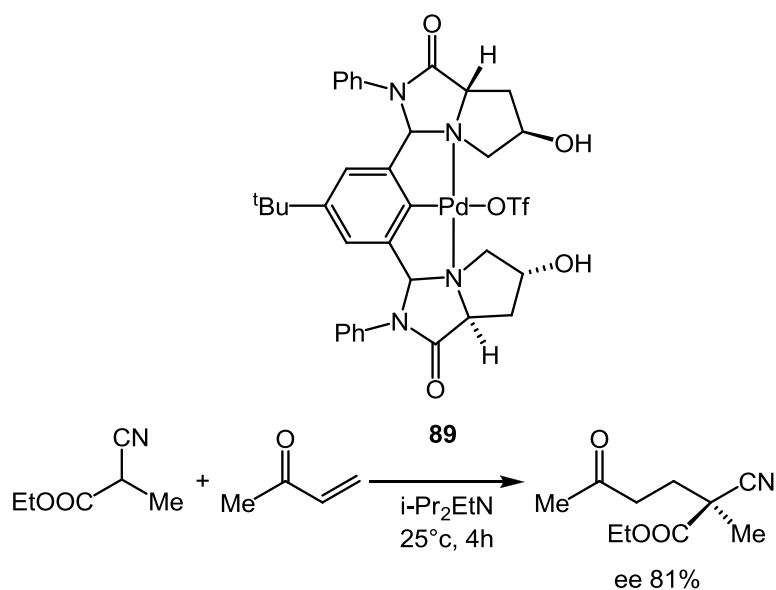


Schéma 29 : Addition de Michael asymétrique par le biais d'un catalyseur NCN de palladium chiral.

Cet exemple montre ainsi un excès énantiomérique (ee) très intéressant pour une catalyse réalisée dans des conditions douces, tout cela étant permis par l'utilisation d'un complexe NCN de palladium. La proximité évidente des éléments chiraux et l'encombrement stérique de cette famille de complexes sont des facteurs clés de la catalyse asymétrique et sont la raison du fort potentiel des complexes pince dans ce domaine.

d. Coopérativité ligand-métal

Dans le milieu de la catalyse organométallique, il est désormais reconnu que le ligand joue un rôle principal dans la réactivité du système avec la modulation des propriétés stéréo-électroniques du métal. Beaucoup d'études ont alors mis en évidence et classé les propriétés électroniques, stériques et les différents modes de coordination des ligands. Récemment, de nouveaux développements de ligands ont conduit à une nouvelle famille appelée ligands coopératifs.⁴⁸ Ils participent alors activement à la réactivité du système contribuant à l'activation d'un des substrats. Dans ce sens, les complexes pince ont énormément apporté au développement de ce type de réactivité.

⁴⁸ a) Grützmacher H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1814 ; b) Gunanathan C., Milstein D., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 588.

Milstein fait partie des plus actifs dans ce domaine avec de nombreuses études de coopérativité ligand-métal.^{48b} Ainsi ses systèmes PNN et PNP ont notamment montré la possibilité de désaromatisation/aromatisation (Désar/Ar) du squelette pyridine (Schéma 30).⁴⁹

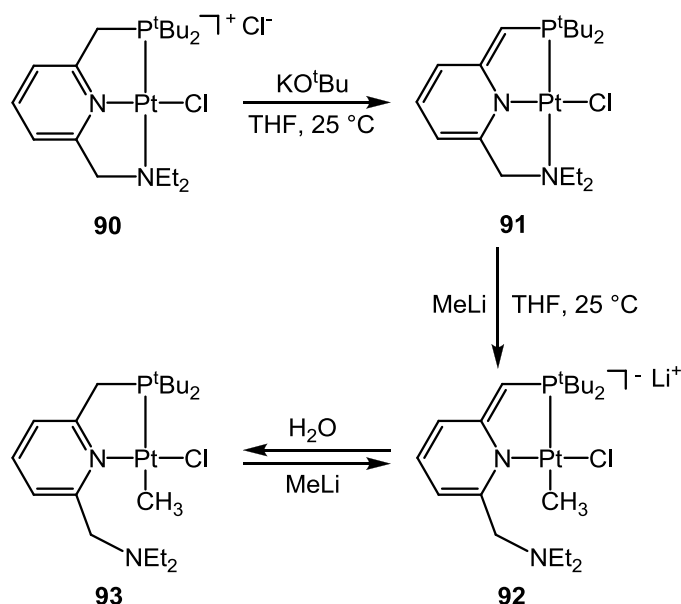


Schéma 30 : Coopérativité Ligand-Métal du système PNN de Milstein.

Il est intéressant de voir que dans ce cas Milstein utilise la versatilité des ligands pince pour introduire deux bras coordinants de nature différente. Le ligand PNN alors préparé possède la particularité d'être un ligand tridentate de type L3 neutre, hémilabile. En effet, le bras azoté moins coordinant vis-à-vis du platine qu'une phosphine va permettre une ouverture du cycle sans que le complexe ne se dégrade afin d'offrir au centre métallique une réactivité plus large. Un autre aspect très intéressant mis en avant ici est la possible protonation/déprotonation du ligand entraînant la désaromatisation de la pyridine centrale. Cette étape normalement très coûteuse en énergie est rendue possible par cette coopérativité ligand-métal.

Milstein a mis à profit cette possibilité de désaromatisation/aromatisation de la pyridine pour réaliser la synthèse d'amides à partir d'alcools et d'amines.⁵⁰ La préparation d'amides est un challenge important de la synthèse organique, les amides étant des entités à très haute valeur ajoutée, notamment dans les secteurs de la biochimie. Les processus courants

⁴⁹ Vuzman D., Poverenov E., Shimon L. J. W., Diskin-Posner Y., Milstein D., *Organometallics*, **2008**, 27, 2627.

⁵⁰ Gunanathan C., Ben-David Y., Milstein D., *Science*, **2007**, 317, 790.

impliquent généralement des conditions dures et la production de déchets toxiques. La mise au point de nouveaux procédés est donc un enjeu d'actualité.

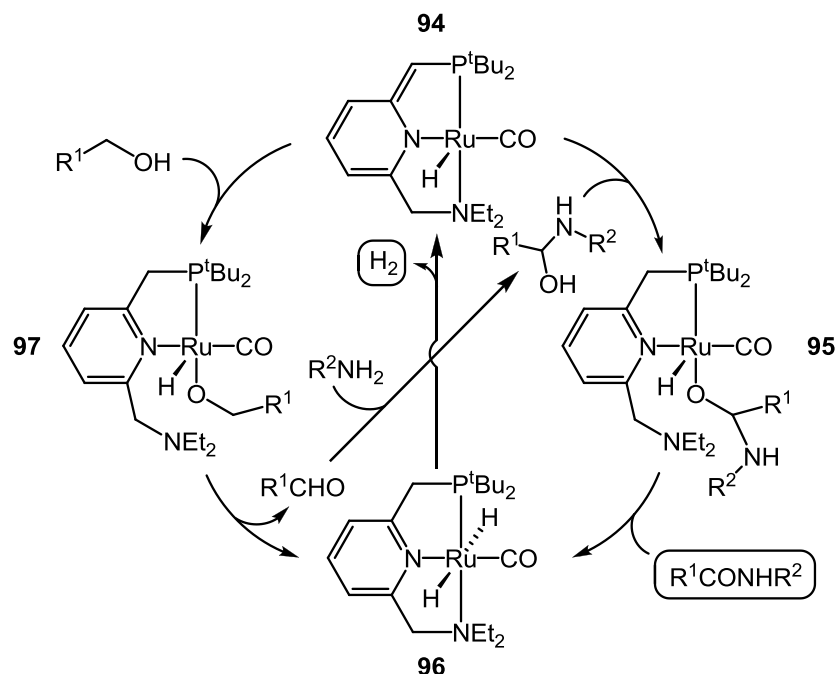


Schéma 31 : cycle catalytique proposé par Miltse pour la synthèse d'amide impliquant la coopérativité ligand PNN - Métal.

L'étape clef d'activation de la liaison O-H de l'alcool dans le cycle catalytique est permise par la coopérativité du système PNN-Ru avec la décoordination du bras azoté et l'alternance de Désar/Ar de la pyridine centrale. Ceci permet par deux fois l'oxydation de l'alcool en carbonyle puis la libération de H_2 par élimination réductrice. Ce système est très prometteur car il n'induit pas la dégradation du catalyseur, ni la production de sous-produits toxiques et peut être réalisé dans des conditions douces.

En 2009, Schneider a, de son côté, développé un système pince PNP de ruthénium, lequel a montré une réactivité intéressante pour la déshydrogénation catalytique d'un complexe d'ammoniac-borane (H_3B-NH_3).⁵¹ Le Schéma 32 montre les équilibres d'hydrogénation/déshydrogénation possibles du complexe (PNP)Ru probablement mis en jeu dans la catalyse.

⁵¹ Käss M., Friedrich A., Drees M., Schneider S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 905.

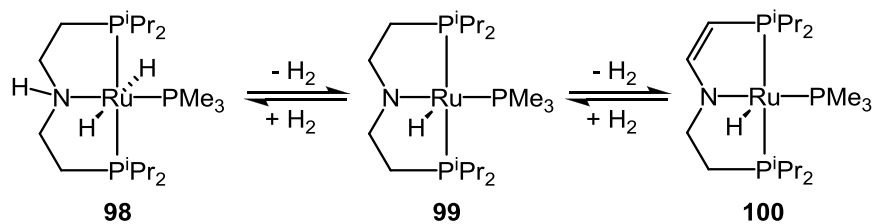


Schéma 32 : équilibre d'hydrogénation/déshydrogénation dans la coopérativité du Ligand-Métal du complexe PNP de ruthénium de Schneider.

Schneider, à nouveau, est parti en 2011 d'un complexe analogue ^tBuPNP de ruthénium et a mis à profit la coopérativité ligand-Métal du système pour la formation d'ammoniac par l'hydrogénolyse de ligand nitrido.⁵² Cette étude montre un aspect intéressant et laisse entrevoir la possibilité future de fonctionnalisation directe de N₂ pour la production d'ammoniac.

4. Conclusion

Nous avons donc vu que les complexes pince occupent une place importante dans le domaine de la chimie organométallique et de la catalyse. Le potentiel de ces composés permet encore de repousser les limites en allant plus loin dans l'activation de molécules réputées pour être inertes, ou au contraire la stabilisation d'espèces hautement réactives pour l'identification d'intermédiaires et de mécanismes réactionnels. Cependant, pour les complexes utilisés en réactivité ou en catalyse, la variation du squelette central reste relativement limitée avec majoritairement l'utilisation des phényles ou des pyridines. De manière générale, les variations ont été réalisées sur les groupements donneurs latéraux. Quelques exemples auront toutefois présenté des modulations moins communes ayant conduit à des réactivités originales. La diversification de structure pince et notamment du squelette central semble donc très prometteur pour la modulation des propriétés des complexes pince et le développement de nouvelles applications.

C'est dans cette optique que s'inscrivent les travaux développés au sein de l'équipe depuis moins de dix ans. Partant de l'étude de coordination originale des plateformes indènes, une nouvelle famille de complexes pince indényle a alors vu le jour.

⁵² Askevold B., Nieto J. T., Tussupbayev S., Diefenbach M., Herdtweck E., Holthausen M. C., Schneider S., *Nature Chem.*, **2011**, 3, 532.

B. Les pro-ligands “pince” à squelette indène

L'indène est un bicyclic organique particulièrement prisé des chimistes organométalliciens. Les nombreuses possibilités de coordination qu'offre cette petite molécule organique ont en effet engendré au cours des dernières décennies de très nombreux travaux de recherche. Il y a quelques années l'équipe LBPB s'est intéressée aux moyens de “forcer” des modes de coordinations inusuels des ligands de type Cyclopentadiènes (Cp) et plus particulièrement des Fluorènes et Indènes.

1. Modes de coordination de l'indène

L'hapticité définit le mode de coordination d'un ligand, désigné par η^x où x correspond alors au nombre d'atomes “conjugués” du ligand impliqués dans la coordination au centre métallique.

L'indényle est un ligand organique ayant la particularité de pouvoir présenter un grand nombre de modes de coordination différents, dont les principaux (η^5 , η^3 et η^1) sont représentés à la Figure 6.

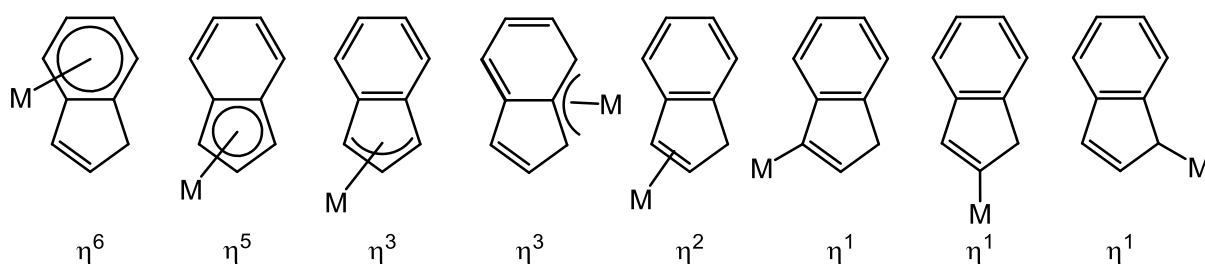


Figure 6 : Exemples de représentations schématisques de différentes hapticités possibles de l'Indène.

Les études de structures et de réactivités des complexes indényles (et de leurs dérivés) ont montré que l'hapticité adoptée par le ligand dépend directement de la configuration électronique du métal.⁵³ Ainsi les complexes déficients en électrons des métaux de la gauche

⁵³ a) Oulié P., Nebra N., Saffon N., Maron L., Martin-Vaca B., Bourissou D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3493 ; b) Sieb D., Schuhen K., Morgen M., Herrman H., Wadepohl H., Lucas N. T., Baker R. W., Enders M.,

de la classification périodique (de configuration d^{0-5}) favorisent une haptacité élevée η^5 -Ind. Alors que les métaux tardifs, plus riches en électrons (d^{6-8}), favorisent les hapticités plus faibles ou des effets appelés “*ring slippage*” (glissement du cercle). Ces derniers permettent à l’indényle de “glisser” vers une haptacité plus faible permettant la libération d’un site de coordination et l’approche d’un nouveau ligand sur le centre métallique.⁵⁴

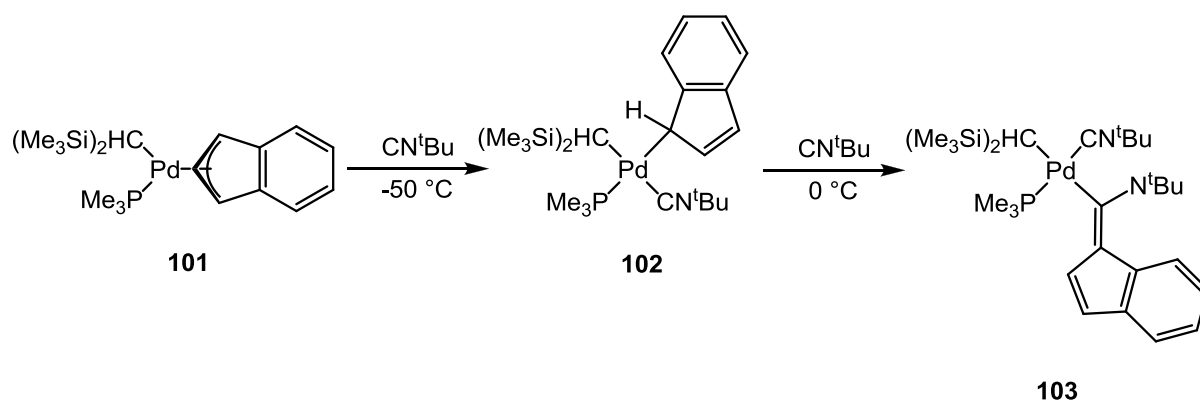


Schéma 33 : Exemple de *ring slippage* η^3 - η^1 d'un complexe indényle de palladium.

Le mode de coordination η^1 de l'indényle bien que connu depuis longtemps reste un modèle relativement rare.⁵⁵ L'exemple présenté ci-dessus, montre un cas de “*ring slippage*” η^3 - η^1 de complexe indényle de palladium.⁵⁶ Il expose également le fait que le complexe η^1 -1-indényle formé **102** est relativement réactif car il suffit de réchauffer le milieu en présence de CN^tBu pour que la liaison Pd-C_{sp3} réagisse pour donner une liaison Pd-C_{sp2} fulvène plus stable dans le complexe **103**.

C'est dans ce registre que l'équipe LBPB du laboratoire HFA s'est lancé le défi scientifique et technique de préparer des complexes η^1 -Cp en utilisant les plateformes indène et fluorène.

Organometallics, **2012**, 31, 356 ; d) Jian Z., Petrov A. R., Hangaly N. K., Li S., Rong W., Mou Z., Ruffanov K. A., Harms K., Sundermeyer J., Cui D., *Organometallics*, **2012**, 31, 4267.

⁵⁴ a) Stradiotto M., McGlynchey M. J., *Coordination Chemistry Reviews*, **2001**, 219-221, 311; b) Calhorda M. J., Veiros L. F., *Coordination Chemistry Review*, **1999**, 185-186, 37 ; c) Rerek M.E., Ji L.-N., Basolo F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1208 ; d) Basolo F., *New J. Chem.*, **1994**, 16, 19.

⁵⁵ Sommer L. H., Marans N. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5135.

⁵⁶ Alias F., M., Beldarrain T. R., Paneque M., Poveda M. L., Carmona E., *Organometallics*, **1998**, 17, 5620.

2. *Projet de l'équipe*

Pour les métaux du groupe 4, pauvres en électrons, les complexes η^1 -Cp (Ind ou Fluo) sont relativement rares et difficilement isolables.⁵⁷ C'est pourquoi, la stratégie développée au sein de l'équipe a consisté à utiliser un bras latéral coordinant de type L, sur les modèles des complexes à géométrie contrainte (CGC).⁵⁸

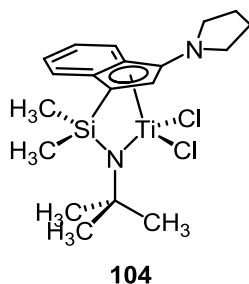


Figure 7 : Exemple de complexe à géométrie contrainte.

Les complexes à géométrie contrainte, dont un exemple est présenté Figure 7, ont été introduits à la fin des années 1990 avec l'objectif d'augmenter la densité électronique, mais surtout de contraindre la géométrie du centre métallique. L'angle d'ouverture volontairement important induit alors une plus grande réactivité. Ces complexes, dont le **104** présenté ci-dessus, sont notamment utilisés pour la polymérisation d'oléfines.

a. Le bras phosphazène et les complexes obtenus

Parmi une large gamme de possibilités, le choix du groupement latéral s'est alors porté sur un groupement de type phosphazène. La présence d'un bras à la fois court, fortement donneur mais neutre laisse espérer une forte influence sur la coordination du Cp de l'indène et du fluorène sur un métal du groupe 4, en l'occurrence sur du zirconium.⁵⁹

⁵⁷ a) Schmidt M. A., Alt H. G., Milius W., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 541, 3 ; b) Schmidt M. A., Alt H. G., Milius W., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 544, 139; c) Knjazhanski S. Y., Cadenas G., Garcia M., Pérez C. M., Nifant'ev I. E., Kashulin I. A., Ivchenko P. V., Lyssenko K. A., *Organometallics*, **2002**, 21, 3094; d) Guérin F., Beddie C. L., Stephan D. W., Spence R. E., Wirz R. v. H., *Organometallics*, **2001**, 20, 3466.

⁵⁸ a) McNight A. L., Waymouth R. M., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2587; b) Klosin J., Kruper W. J., Nickias P. N., Roof G. R., De Weale P., *Organometallics*, **2001**, 20, 2663; c) Irwin L. J., Reibenspies J. H., Miller S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16716 ; d) Irwin L. J., Miller S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9972 ; e) Irwin L. J., Reibenspies J. H., Miller S. A., *Polyhedron*, **2005**, 24, 1314 ; f) Schwerdtfeger E. D., Miller S. A., *Macromolecules*, **2007**, 40, 5662; g) Freund C., Barros N., Gornitzka H., Martin-Vaca B., Maron L., Bourissou D., *Organometallics*, **2006**, 25, 4927.

⁵⁹ Oulié P., Freund C., Saffon N., Martin-Vaca B., Maron L., Bourissou D., *Organometallics*, **2007**, 26, 6793.

Une fois la préparation des ligands **105** et **106** effectuée, la coordination sur un précurseur de zirconium a été réalisée (Schéma 34 et Schéma 35). La modification du groupement aryle sur l'azote a permis de jouer sur l'encombrement stérique et l'effet électronique. Notons que le ligand **106** est présent sous la forme 3 isomères différents, et seul le produit majoritaire est représenté ici.

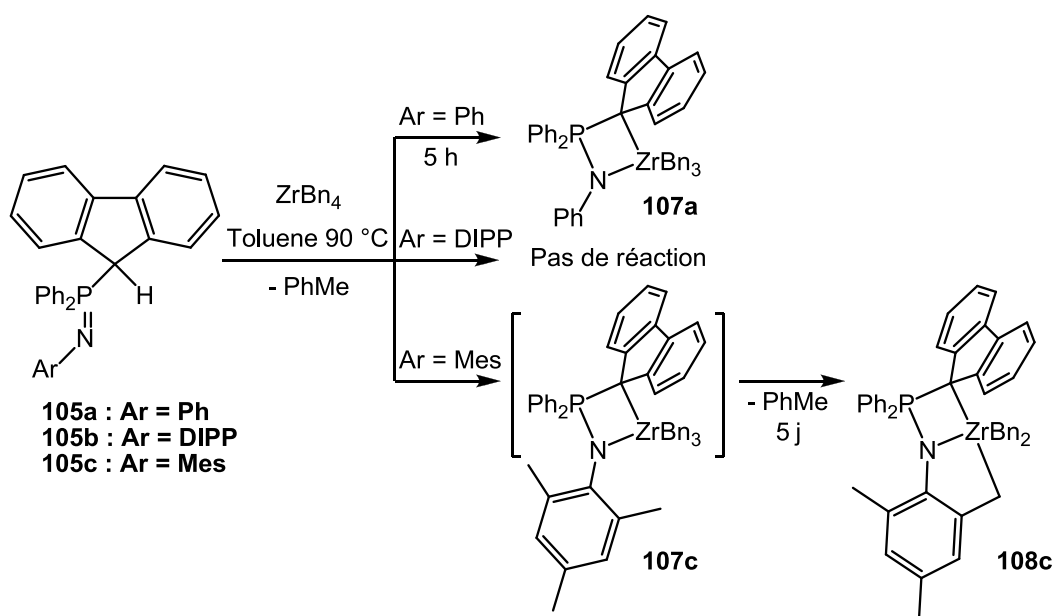
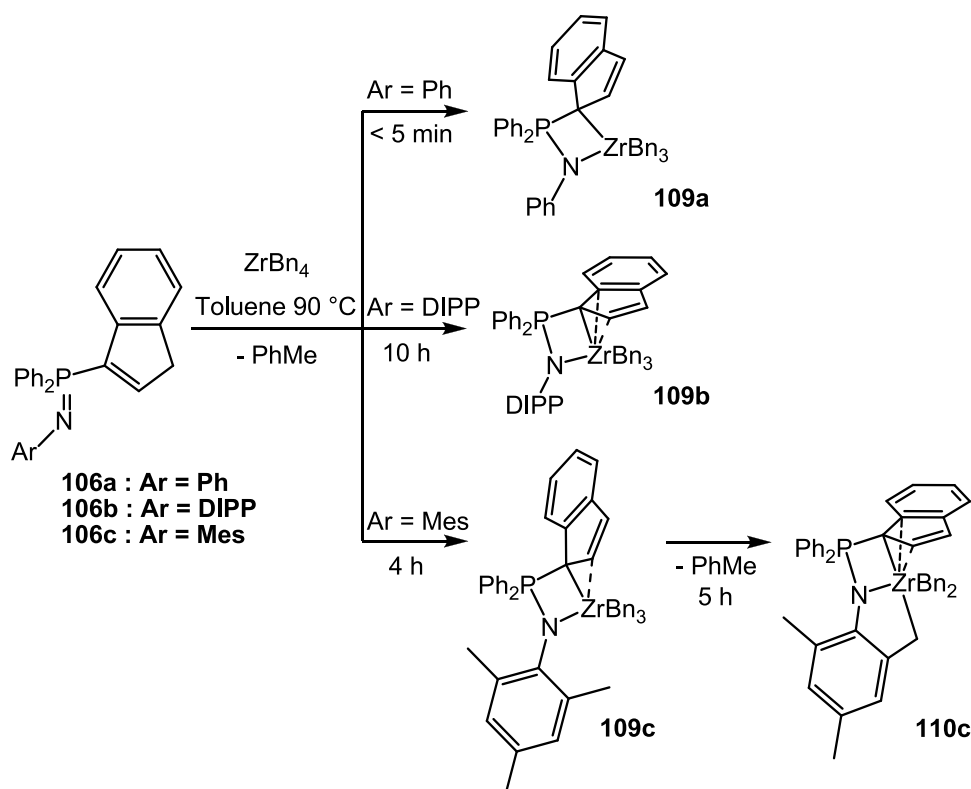


Schéma 34 : Coordination des différents ligands (FluPPh₂NAr) sur ZrBn₄.

La grande différence de cinétique de réaction entre les trois exemples présentés ci-dessus montre l'influence de l'encombrement stérique du substituant de l'azote du phosphazène. Cet encombrement joue donc un rôle sur la coordination de l'azote sur le zirconium. Ce qui permet ensuite l'interaction avec le fluorényle. L'influence de l'encombrement est encore plus marquée lors de l'utilisation d'indényle.

Schéma 35 : Coordination des différents ligands (IndPPh₂NAr) sur ZrBn₄.

Sans entrer dans les détails mécanistiques et structuraux, la présence du bras latéral coordinant phosphazène induit la liaison du centre métallique sur le carbone en β . Ainsi des complexes η^1 -Ind et η^1 -Fluo ont été préparés, isolés et entièrement caractérisés. La taille des substituants du groupement latéral a une influence importante sur la coordination de l'azote et sur la cinétique de la réaction. De la même manière, dans le cas du mésityle, l'encombrement force une deuxième activation de liaison C_{sp³}-H d'un méthyle du Mes par le zirconium formant alors un métallacycle à 5 chaînons (**108c** et **110c**).

L'équipe a alors montré que l'introduction d'un bras coordinant sur l'indène permet la formation de complexes η^1 -1-Indényle de Zr. Suite à ces observations, la question sur la possibilité de "forcer" une coordination η^1 -2-Indényle sur le carbone central s'est posée avec l'introduction de deux bras coordinants en positions 1 et 3 de l'indène.

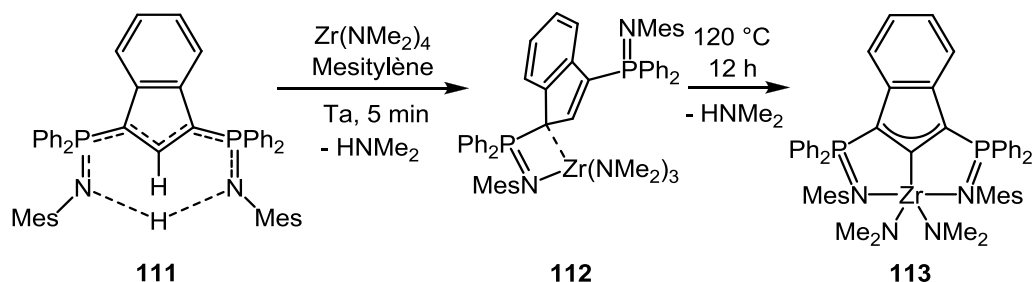
b. Ligand $\text{IndH}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NMe}_2)_2$ et complexes

Schéma 36 : Formation du premier complexe 2-indénylidène.

L'ajout d'un deuxième phosphazène sur le squelette indène conduit à la formation du pro-ligand **111**. En présence d'un précurseur de zirconium $[\text{Zr(NMe}_2)_4]$, le mélange donne presque immédiatement le métallacycle **112**, semblable aux complexes **109** η^1 -1-Ind (Schéma 35)^{53a}. En chauffant le milieu réactionnel, le deuxième bras latéral va alors jouer son rôle et permettre la formation d'un complexe η^1 -2-Ind. Au delà de la rareté des liaisons M-C sur le carbone central de l'indène, celui-ci possède alors deux charges négatives et devient le premier complexe de type 2-indénylidène. Jusqu'alors, seuls quelques exemples de complexes 1-indénylidène avaient été formés par cyclisation d'un précurseur allénylidène (Figure 8).⁶⁰

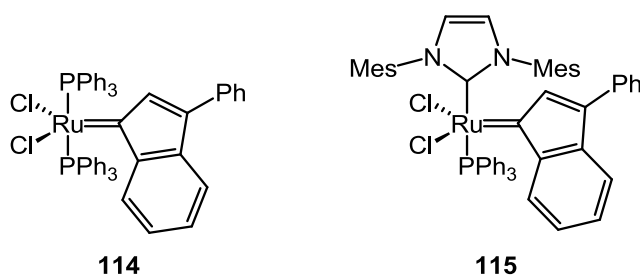


Figure 8 : Rares exemples de complexes 1-indénylidènes de ruthénium isolés.

⁶⁰ a) Dragutan V., *Platinum Metals Rev.*, **2005**, 49, 33 ; b) Boeda F., Clavier H., Nolan S. P., *Chem. Comm.*, **2008**, 2726.

C. Conclusion

L'augmentation considérable du nombre d'études concernant les systèmes pince a conduit à une grande variété de structures et de réactivités. Ce domaine est désormais très vaste et difficile à définir. C'est pourquoi la première partie de cette introduction s'est focalisée sur les mécanismes généraux de formation des complexes. Puis, un aperçu de différentes réactivités, illustrées par des exemples, a permis de mettre en évidence la pertinence du développement de nouveaux systèmes pince.

Les travaux réalisés au sein de l'équipe ces dernières années s'inscrivent dans ce cadre avec la préparation d'une nouvelle famille de complexes pince basée sur un squelette indène. Les premiers résultats ont permis la préparation de complexes originaux indényle de zirconium. Au-delà de la présentation d'une nouvelle plateforme pince, cette étude a également présenté des coordinations originales η^1 -1-indényle et η^1 -2-indénylidène. De manière à développer le potentiel de réactivité de cette structure, le chapitre 2 verra l'adaptation du système à la complexation du palladium, connu pour son potentiel d'application en catalyse. La présence de plusieurs activations C-H possibles pour la formation des complexes pince conduira à une étude mécanistique sur la voie d'accès privilégiée du centre métallique. Pour compléter cette étude, un nouveau ligand au squelette 1-méthylindène sera préparé et complexé au palladium. Lors du chapitre 3, la plateforme centrale du pro-ligand subira une nouvelle modification structurale de manière à moduler les propriétés du palladium, formant ainsi un panel final de trois complexes pince. Enfin, le chapitre 4 aura pour objectif de comparer les propriétés des systèmes pince développés lors des chapitres précédents, par des études structurales, spectroscopiques et des essais d'applications catalytiques. La finalité de cette dernière partie sera de pouvoir choisir un système en fonction de son potentiel électronique selon le type de réaction choisie.

**Chapitre 2 : Complexes pince de palladium
originaux, mécanisme de formation et propriétés
structurales**

Ce chapitre traitera de la synthèse de nouveaux complexes pince de palladium possédant un squelette indène, un accent particulier sera mis sur le mécanisme de formation de ces composés.¹

A. Introduction : Les complexes pince Indényle de palladium

Lors de l'introduction générale, nous avons vu que l'ajout de deux bras coordinants de type phosphazène sur un squelette indène permettait la formation d'une nouvelle famille de complexes pince de zirconium.² Afin de diversifier la nature du complexe, les études suivantes ont orienté les travaux vers un métal du groupe 10 : le Palladium.

1. Les complexes pince de palladium

Au cours des dernières décennies, un très grand nombre de travaux ont mis en exergue l'importance du palladium.³ En effet, ce métal de transition du groupe 10 s'est montré considérablement réactif dans de nombreux domaines de la chimie. Les complexes de palladium sont désormais des catalyseurs de référence dans des domaines de premier plan comme notamment le couplage carbone-carbone.

L'introduction plus récente des ligands pince, avec leurs architectures uniques, a su donner plus de force encore aux complexes de palladium.⁴ La coordination tridentate coplanaire est très favorable aux complexes d⁸ de géométrie plan-carré, configuration la plus fréquente du palladium à son degré d'oxydation +II. La présence des bras coordinants latéraux favorise et stabilise la liaison centrale Pd-C généralement très réactive, et donne aux complexes pince de Pd(II) une grande stabilité thermique et chimique. La géométrie plan-carré généralement

¹ Nebra N., Lisena J., Saffon N., Maron L., Martin-Vaca B., Bourissou D., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8912.

² Oulié P., Nebra N., Martin-Vaca B., Maron L., Bourissou D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 349.

³ Voir par exemple : Johanson Seechurn C. C. C., Kitching M. O., Colacot T. J., Snieckus V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5062.

⁴ Selander N., Szabo K. J., *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2048.

adoptée par ces complexes limite à un le nombre de site de coordination disponible sur le métal (voir deux dans la possibilité d'intermédiaire pyramide à base carrée). La grande variété des ligands pince permet de contrôler efficacement la densité électronique et l'encombrement stérique du palladium pour moduler sa réactivité. Le chapitre bibliographique a notamment montré des exemples pour lesquels les structures pince ont pu, grâce à leur effet stabilisant, mettre en évidence des intermédiaires réactionnels et des mécanismes réactionnels.

a. Présentation du pro-ligand

Dans le cas du palladium, l'utilisation du pro-ligand aux bras coordinants phosphazènes a donné des mélanges complexes non définis, les groupes donneurs ont alors été remplacés par des groupements thiophosphinoyles.² En effet, le palladium étant un métal plus mou que le zirconium, les ligands soufrés sont probablement plus adaptés que les ligands azotés plus durs. Le pro-ligand 1,3-bis(diphénylphosphino)indène a alors été préparé selon les travaux de McGlinchey (Schéma 37).⁵

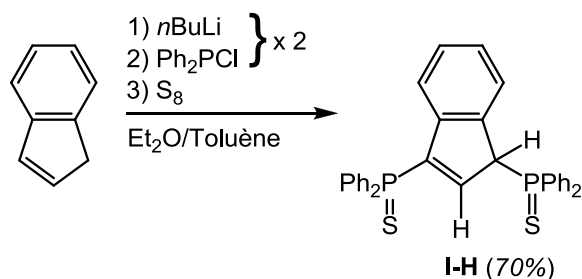
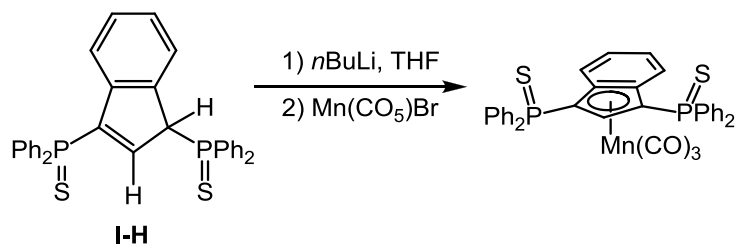


Schéma 37 : Préparation du pro-ligand 1,3-bis(diphénylthiophosphino)indène **I-H**.

McGlinchey avait cependant une intention tout autre que la notre concernant l'utilisation de ce ligand. En effet, il cherchait à utiliser le penchant naturel des ligands indényles pour les hautes hapticités (voir chapitre précédent) dans le but d'induire une première coordination η^5 . La présence des deux substituants aurait pu faciliter une deuxième coordination métallique permettant ainsi une interaction métal-métal (Schéma 38).

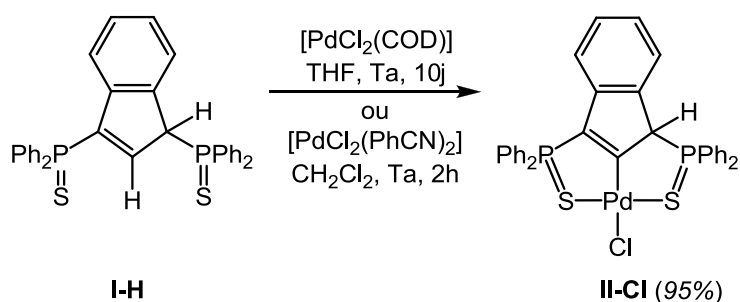
⁵ Stradiotto M., Kozak C. M., McGlinchey M. J., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 564, 10.

Schéma 38 : Exemple d'utilisation du ligand 1,3-bis(diphénylthiophosphino)indène **I-H** par McGlinchey.

Le Schéma 38 montre la coordination η^5 avec le manganèse(I), d^6 , plus stable en géométrie octaédrique (ici de type tabouret de piano). Cela étant, la deuxième coordination n'a visiblement pas pu être réalisée sur les $\text{P}=\text{S}$. Cette expérience de McGlinchey met donc uniquement en avant la forte capacité de coordination η^5 de l'indène, malgré la présence des deux bras coordinants $\text{P}=\text{S}$.

b. Préparation des premiers complexes de palladium

La réaction entre le pro-ligand **I-H** et le précurseur métallique $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ était très lente et conduisait quantitativement après 10 jours d'agitation à température ambiante au complexe **II-Cl**.² Ce nouveau produit a alors été identifié par RMN et diffraction des rayons X comme un complexe pince de type 2-indényle (Schéma 39).

Schéma 39 : Synthèse du complexe chloro(2-indényle)palladium **II-Cl**.

La faible solubilité du complexe $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ était probablement la cause principale de la lenteur de réaction. L'utilisation du $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, beaucoup plus soluble, a alors permis d'améliorer considérablement la cinétique de réaction en passant de 10 jours à 2 heures pour une réaction complète. Outre la meilleure solubilité du deuxième précurseur de palladium, le fait que les ligands benzonitrile (PhCN) soient bien plus labiles que le cyclooctadiène est une raison supplémentaire à cette amélioration.

L'utilisation d'une base en présence du chloro(2-indényle)palladium **II-Cl** a conduit à la formation de complexes 2-indénylidène de palladium **III-NCy** et **III-Cl** (Schéma 40). Ainsi, l'addition de deux équivalents d'amine au complexe **II-Cl** a permis la déprotonation rapide du H1 conduisant à la formation quantitative du complexe **III-NCy**. La symétrisation du complexe lors de cette étape a été facilement observée en RMN ^{31}P . En effet, les deux phosphores inéquivalents du complexe **II-Cl** donnaient lieu à deux signaux différents à 55,9 et 52,2 ppm, alors que la formation du composé **III-NCy** est identifiable par l'apparition d'un seul signal à 41,7 ppm pour les deux phosphores alors équivalents.

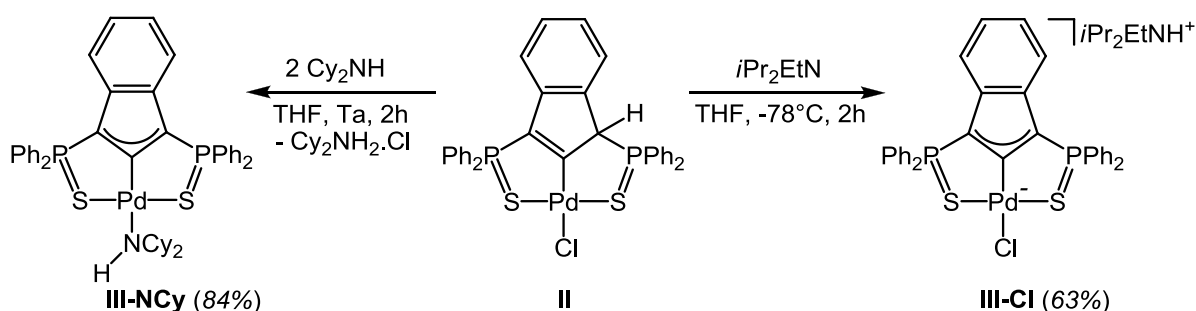


Schéma 40: Préparation des complexes 2-indénylidène de palladium **III-NCy** et **III-Cl** à partir du chloro(2-indényle)palladium **II-Cl**.

Il est intéressant de noter que l'utilisation d'une amine non coordinante (diisopropyléthylamine) sur le composé **II-Cl** a permis d'obtenir un des rares exemples de complexes pince de palladium anionique stable et entièrement caractérisé (**III-Cl**).^{6,7}

Les structures des complexes **II-Cl**, **III-NCy** et **III-Cl** ont toutes été confirmées par diffraction des rayons X et la distribution électronique étudiée par calculs théoriques. La comparaison des structures sera traitée ultérieurement avec les nouveaux complexes préparés.

⁶ Pour des exemples de complexes pince de Ni et Pd anioniques caractérisés par diffraction des rayons X, voir : Sellman D., Geipel F., Heinemann F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2000, 271.

⁷ Pour des exemples de complexes pince de Pd anioniques trop instables pour être caractérisés : (a) Liu J., Wang H., Zhang H., Wu X., Zhang H., Deng Y., Yang Z., Lei A., *Chem.-Eur. J.*, **2009**, 15, 4437 ; (b) Feller M., Ben-Ari E., Iron M. A., Diskin-Posner Y., Leitun G., Shimon L. J.W., Konstantinovski L., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1615.

B. Discussion des résultats

1. Cas particulier du précurseur de palladium $[PdCl_2(PPh_3)]_2$

Après ces premiers résultats encourageants obtenus avec le précurseur $[PdCl_2(PhCN)_2]$, un autre précurseur de palladium a été rapidement envisagé dans le but de varier la nature du co-ligand et ainsi observer d'éventuelles modifications électroniques ou géométriques sur la structure du complexe pince. Ainsi le dimère $[PdCl_2(PPh_3)]_2$ a été choisi pour préparer un complexe pince indényle Pd-PPh₃ cationique dans un premier temps puis indénylidène.

a. Formation du métallacycle $\{PdCl[PPh_3][IndH(Ph_2P=S)_2]\}$

Le nouveau précurseur $[PdCl_2(PPh_3)]_2$ est mis en présence de **I-H** dans le CH₂Cl₂. Aucune réaction ne se produit, même après avoir chauffé le milieu réactionnel. L'ajout d'une base faible de type Cy₂NH est alors nécessaire pour favoriser la complexation du **I-H** sur le Pd. Le complexe métallacycle 1-indényle **M-PPh₃**, du même type que **112**, est alors obtenu (Schéma 41).

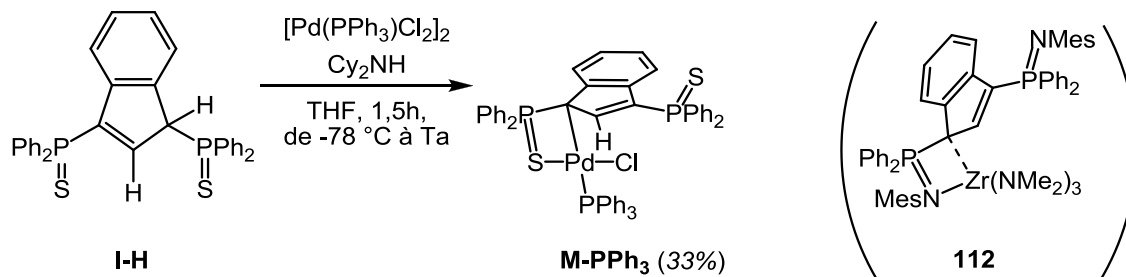


Schéma 41 : Complexation de **I-H** sur $[Pd(PPh_3)Cl_2]_2$, comparaison avec le complexe de zirconium **112**.

La formation du complexe **M-PPh₃** est clairement établie par RMN ^{31}P . En effet, les deux doublets correspondant au ligand **I-H** à 45,5 et 31,3 ppm ($J = 5,6$ Hz) disparaissent au profit d'un système de type AMX. Un doublet dédoublé à 28,3 ppm ($J = 18,6$ et 5,8 Hz) est attribué au co-ligand PPh_3 , alors que deux doublets à 50,4 ppm ($J = 18,6$ Hz) et 33,1 ppm ($J = 5,8$ Hz) sont associés au ligand. De part la très faible variation de déplacement chimique, le dernier signal suggère qu'un bras $P=S$ n'est pas coordonné sur le centre métallique. Il faut remarquer que le spectre RMN 1H indique en plus l'absence de signal pour H1 (à 4,97 ppm pour **I-H** et

5,46 pour **II-Cl**) alors qu'un signal à 6,49 ppm attribué à H2 est bien observé. Pour finir, le signal ddd à 30,6 ppm ($J = 71,5$ Hz, $J = 62,6$ Hz, $J = 14,1$ Hz) identifié comme un carbone quaternaire sur le spectre RMN $^{13}\text{C}_{\text{Jmod}}$ correspond au C1, alors que le carbone 2 est identifié à 147,1 ppm comme un multiplet CH. Toutes ces données RMN confirment la structure du métallacycle **M-PPh₃** et permettent la comparaison directe à son homologue **112** présenté au chapitre précédent. Ce dernier montre les mêmes caractéristiques sur son spectre ^{13}C où le C1 identifié comme C_q est observé sous la forme d'un doublet à 74,5 ppm ($J = 67,3$ Hz), alors que C2 est très similaire avec un C-H multiplet à 139,0 ppm.

Ici la présence de la triphénylphosphine, bien plus coordinante que les benzonitriles précédents, est probablement déterminante pour la non-obtention d'une structure 2-indényle similaire à **II-Cl**. Cet aspect sera à nouveau discuté lors de l'étude mécanistique.

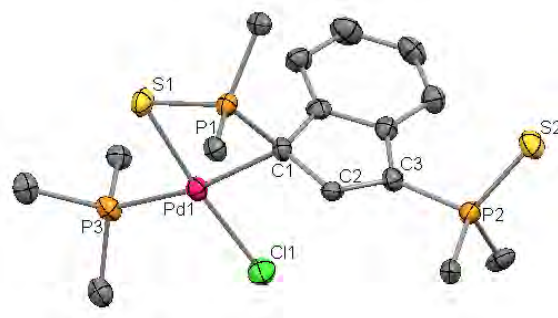


Figure 9 : Structure cristallographique du complexe **M-PPh₃**.

L'étude par diffraction des rayons X des cristaux du complexe **M-PPh₃** obtenus dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ a permis de déterminer la structure à l'état solide (Figure 9), en accord avec les observations faites en solution. Elle confirme notamment la structure plan-carré du palladium(II), lequel se montre effectivement coordonné aux atomes S1/C1/P3 et au chlore. Le mode de coordination du ligand peut donc être directement comparé à celui du complexe de zirconium (**112**). Deux différences significatives peuvent être néanmoins soulignées. La première est la longueur de la liaison métal-C1, longue dans le cas du complexe de zirconium avec 2,942(3) Å, montrant la présence d'une interaction faible.² La distance Pd-C1 dans le complexe **M-PPh₃** est plus courte (2,183(5) Å), et est caractéristique d'une liaison $\text{Pd-C}_{\text{sp}^3}$.^{8,9} La deuxième différence est la géométrie autour du carbone 1, tétraédrique pour le métallacycle de palladium dont la liaison C1-P1 présente une déviation de 41,4° par rapport

⁸ Siegbahn E. M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12723.

⁹ Note : $\Sigma_r(\text{Pd-C}_{\text{sp}^3}) = 2,15 \text{ Å} \approx 2,18 \text{ Å}$ mesurée ; $\Sigma_r(\text{Zr-C}_{\text{sp}^3}) = 2,51 \text{ Å} < 2,94 \text{ Å}$ mesurée.

au plan de l'indényle alors qu'il est quasi-plan dans le cas du complexe de zirconium avec une déviation de C1-P1 de seulement 15,7°. Ces déviations sont directement liées aux différences d'interactions entre le métal et le C1. Enfin l'ensemble de ces observations corrèlent parfaitement avec les signaux RMN ^{13}C correspondant au C1, avec un signal au déplacement chimique caractéristique d'un C_{sp^3} à 30,6 ppm pour **M-PPh₃**, et un signal dans une zone intermédiaire des régions caractéristiques aux C_{sp^3} et C_{sp^2} à 74,5 ppm pour **112**.

b. Formation du complexe pince indénylidène



L'analogie avec le métallacycle de zirconium présenté au chapitre précédent nous permet, en extrapolant, d'établir rapidement un protocole pour achever la formation du complexe pince désiré. Ainsi l'ajout d'un équivalent supplémentaire d'amine permet, en chauffant doucement, d'obtenir le complexe pince 2-indénylidène correspondant **III-PPh₃**.

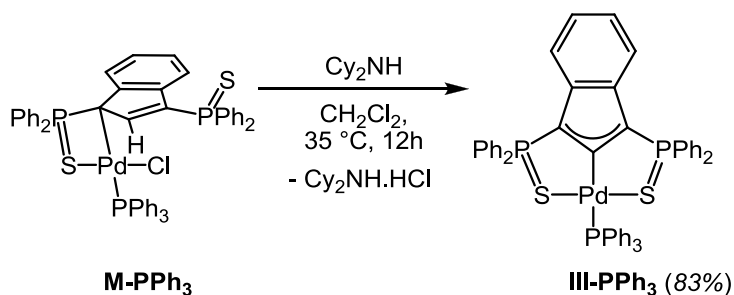


Schéma 42 : Formation du complexe pince indénylidène **III-PPh₃**.

L'observation d'un système A_2X en RMN ^{31}P (un doublet à 47,0 ppm et un triplet à 17,6 ppm, $J = 50,5$ Hz) est cohérent avec la symétrisation effective de la structure pince. Pour appuyer cette observation, le spectre RMN ^1H révèle l'absence des protons H1 et H2, et le spectre RMN ^{13}C révèle un C2 quaternaire visible comme doublet détriplé à 177,8 ppm ($J = 128,3$ et $34,5$ Hz). De plus, les C1 et C3 sont chimiquement équivalents et donnent lieu à un système AXX' à 105,6 ppm ($N = 76,1$ Hz). Le déplacement chimique est par ailleurs très proche de ceux observés pour les complexes **III-NCy** et **III-Cl** (respectivement 104,7 et 104,2 ppm). L'ensemble des études de spectroscopie par RMN est cohérent avec la structure symétrique **III-PPh₃** de type 2-indénylidène analogue aux composés **III-NCy** et **III-Cl**.

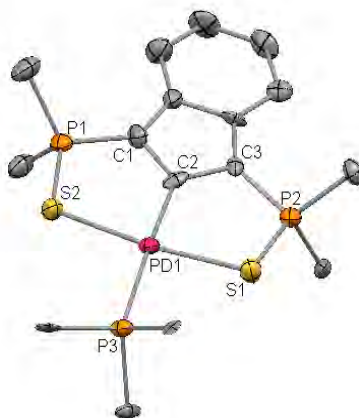


Figure 10 : Structure cristallographique du complexe **III-PPh₃**.

Des cristaux sont ensuite obtenus par diffusion dans un mélange CH₂Cl₂-Et₂O. La structure observée à l'état solide par diffraction des rayons X confirme les observations faites en solution précédemment (Figure 10). Ces données seront discutées ci-après en comparaison avec les structures 2-indénylidènes **III-NCy** et **III-Cl** et les structures indényles **II-Cl** et **M-PPh₃**.

Nous avons donc réussi la préparation d'un complexe pince indénylidène de Pd avec PPh₃ comme co-ligand. Il était alors intéressant de comparer les propriétés structurales de ces composés.

c. Comparaison des structures et différence d'activation

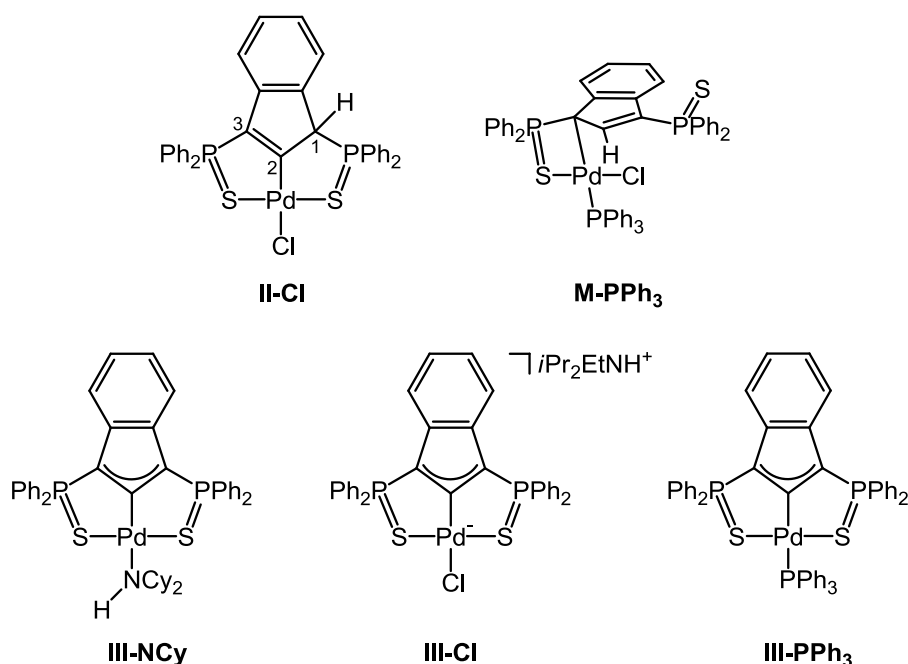


Figure 11 : Représentation des cinq structures **II-Cl**, **III-NCy**, **III-Cl**, **M-PPh₃** et **III-PPh₃** pour comparaison structurale.

Deux grandes familles de complexes ont jusqu'alors été présentées : les complexes (1 et 2)-indényles (**II-Cl** et **M-PPh₃**) et les complexes 2-indénylidènes (**III-NCy**, **III-Cl** et **III-PPh₃**).

Il a été montré plus tôt que la structure du complexe **112** de zirconium n'était pas réellement un métallacycle de part la quasi-absence d'interaction entre Zr et C1, sa comparaison avec **M-PPh₃** est donc très relative. Cependant le complexe indénylidène de zirconium **113** est parfaitement comparable aux trois complexes indénylidènes discutés ici, en tenant compte de la différence de géométrie propre à chaque métal (plan-carré pour le palladium(II) et pentacoordiné pour le zirconium).

Les caractérisations par diffraction RX des deux premiers (**II-Cl** et **M-PPh₃**) mettent en évidence une géométrie tétraédrique du carbone C1, alors que les trois autres présentent un ligand parfaitement plan. Cette différence est directement liée à l'état de charge du ligand ainsi qu'à la délocalisation de celle-ci. En effet, les ligands des structures **II-Cl** et **M-PPh₃** sont tous deux monoanioniques. Les ligands des structures **III-NCy**, **III-Cl** et **III-PPh₃** sont formellement dianioniques, une charge est alors délocalisée sur l'ensemble de la structure du ligand, induisant la forme planaire de celui-ci. Cet effet est directement observable sur les longueurs des liaisons C1-C2 et C2-C3 qui sont identiques dans les complexes **III-NCy**,

III-Cl et **III-PPh₃** (respectivement 1,418(7) et 1,425(7) Å pour **III-NCy**, 1,435(8) et 1,410(9) Å pour **III-Cl** et 1,417(11) et 1,426(11) Å pour **III-PPh₃**) de même que pour **113** (1,417(7) et 1,405(7) Å). Dans les complexes **II-Cl** et **M-PPh₃**, ces liaisons sont caractéristiques d'une liaison simple C1-C2 et une liaison double C2-C3 (1,510(5) et 1,353(5) Å pour **II-Cl** et 1,465(7) et 1,353(7) Å pour **M-PPh₃**). La longueur de liaison Pd-C1 du métallacycle **M-PPh₃** (2,183(5) Å) est caractéristique d'une liaison Pd-C_{sp³}. Cependant, dans le cas des structures pince la longueur de la liaison Pd-C2 n'est pas significative ni de la géométrie, ni de l'état électronique du ligand, ni du co-ligand. En effet, dans le cas des complexes **II-Cl**, **III-NCy**, **III-Cl** et **III-PPh₃**, les longueurs de la liaison Pd-C2 sont très proches (respectivement : 1,962(4), 1,984(5), 1,962(7) et 1,997(9) Å) et sont dans la moyenne des distances Pd-C_{sp²} généralement observées.¹⁰ Il est facile d'associer cette grande similarité à la rigidité imposée par la géométrie même du ligand pince. Dans le cas du complexe de zirconium **113**, la liaison métal-carbone a une longueur de 2,221(5) Å et est ici significativement plus longue que dans les complexes alkylidènes de zirconium généralement observés (2,01-2,02 Å)¹¹, mais dans le même ordre de longueur que des complexes alkyles.¹² Que ce soit les complexes de zirconium ou de palladium, les complexes pince indényles ou indénylidènes présentent donc une liaison simple centrale M-C.

L'utilisation d'un autre précurseur de palladium a donné la possibilité de varier notablement la nature du co-ligand du complexe indénylidène avec une phosphine, une amine ou un halogène. Cependant, cela a également mis en évidence une différence de comportement du précurseur de palladium à l'égard du pro-ligand en fonction de la nature de ses ligands. Au vu de ces observations, nous pouvons légitimement nous poser la question du mécanisme de formation de cette famille de complexes pince de palladium.

¹⁰ Quelques exemples de Pd-C_{Aryle} dans des complexes pince : a) Kozlov V. A., Aleksanyan D. V., Nelyubina Y. V., Lyssenko K. A., Vasil'ev A. A., Petrovskii P. V., Odinets I. L., *Organometallics*, **2010**, 29, 2054 ; b) Solin N., Kjellgren J., Szabo K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7026.

¹¹ a) Fryzuk M. D., Mao S. S. S. H., Zaworotko M. J., McGillivray, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5336 ; b) Fryzuk M. D., Duval P. B., Mao S. S. S. H., Zaworotko M. J., MacGillivray L. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2478.

¹² a) Irwin L. J., Reibenspies J. H., Miller S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16716 ; b) Irwin L. J., Reibenspies J. H., Miller S. A., *Polyhedron*, **2005**, 24, 1314.

2. *Etude mécanistique d'activation de liaison C_{sp}3-H vs C_{sp}2-H*

Nous venons donc de voir qu'en présence de précurseurs de palladium(II) différents, le pro-ligand 1,3-bis(thiophosphinoyl)indène ne réagit pas de la même manière. Cette différence de comportement nous a alors amenés à envisager une étude permettant d'appréhender le mécanisme de formation de chacun des complexes obtenus.

a. Formation des complexes pince

L'obtention des complexes **II-Cl** et **M-PPh₃** à partir d'un même pro-ligand **I-H** laisse penser que chacune des activations de la liaison C_{sp}3-H ou C_{sp}2-H peut se produire en fonction de la nature du précurseur de palladium utilisé. Dans le cas du [PdCl₂(PhCN)₂], la présence des ligands benzonitrile relativement labiles pourraient permettre la coordination directe des deux bras thiophosphinoyles sur le centre métallique et de ce fait l'activation de la liaison C_{sp}2-H centrale aurait lieu naturellement de part sa proximité spatiale (procédé classique de formation de complexe pince aryle vu au chapitre bibliographique). En ce qui concerne [PdCl₂(PPh₃)₂], la triphénylphosphine étant un ligand bien plus coordonnant, il serait plus facile de considérer que la coordination d'un seul soufre est possible, entraînant ainsi l'activation de la liaison C_{sp}3-H présentant un proton relativement acide.

Le Schéma 43 propose donc les différentes possibilités de coordination des groupements donneurs latéraux et d'activation de liaison C-H.

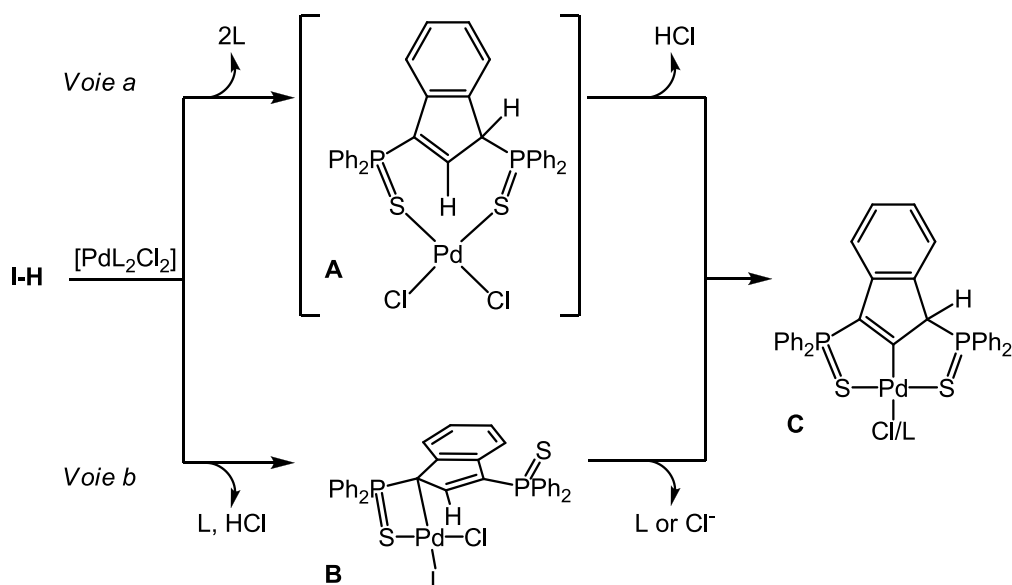


Schéma 43 : Représentation des possibilités d'activation C-H du pro-ligand **I-H** avec un précurseur $Pd^{II}Cl_2$ pour la formation d'un complexe pince indényle de palladium.

– La *voie a* présente le cas où le ligand L du précurseur de palladium est plutôt labile et où la coordination des 2 bras soufrés est favorable. Dans cette situation, la première étape consisterait en l'approche de **I-H** de manière chélatante ce qui entraînerait immédiatement l'activation de la liaison $C_{sp^2}-H$. Ainsi la structure **A** proposée ne serait qu'un état de transition ou un intermédiaire non observable, la deuxième étape de formation du complexe pince **C** étant une conséquence immédiate de sa formation.

– La *voie b* présente la situation où l'activation de la liaison $C_{sp^3}-H$ est privilégiée par rapport à la formation du chélate **A**. Ainsi lié au Cl et au donneur latéral voisin, le Pd se verrait offrir deux possibilités. La première serait que le $P=S$ libre se coordine en chassant le ligand L , labile, du métal et « force » sa migration du carbone 1 vers le carbone 2 central pour former ainsi le complexe pince 2-indényle de palladium **C**. Le complexe **II-Cl** pourrait alors se former par chacune des voies sans distinction. Dans la deuxième possibilité (par exemple dans le cas du $[Pd(PPh_3)Cl_2]_2$), le ligand L sur le métal serait trop coordinant pour être éliminé facilement par l'approche du deuxième $P=S$. La structure **B** s'en trouverait stabilisée et la formation de la pince n'aurait pas lieu. Dans cette approche, il serait nécessaire d'apporter un “coup de pouce” au métallacycle **M-PPh₃** pour “fermer la pince”, avec l'utilisation d'une base par exemple et l'élimination de HCl , mais cette étape conduirait irrémédiablement au complexe de type 2-indénylidène et aucun intermédiaire de type **C** (indényle) ne serait observé.

b. Etude mécanistique

Dans le but de faire la lumière sur la voie de formation privilégiée du complexe pince de Pd (**II-Cl** ou **M-PPh₃**), nous avons choisi, dans un premier temps, de deutérer le carbone C1 du pro-ligand **I-H**. Pour commencer, **I-H** est déprotoné à l'aide de *n*BuLi. L'anion **I(-)** alors formé est fortement stabilisé par l'importante conjugaison du système π , de ce fait aucune réaction n'a lieu ni en présence de MeOD ni de D₂O. La deutération a finalement pu être achevée à l'aide de CF₃CO₂D (Schéma 44).

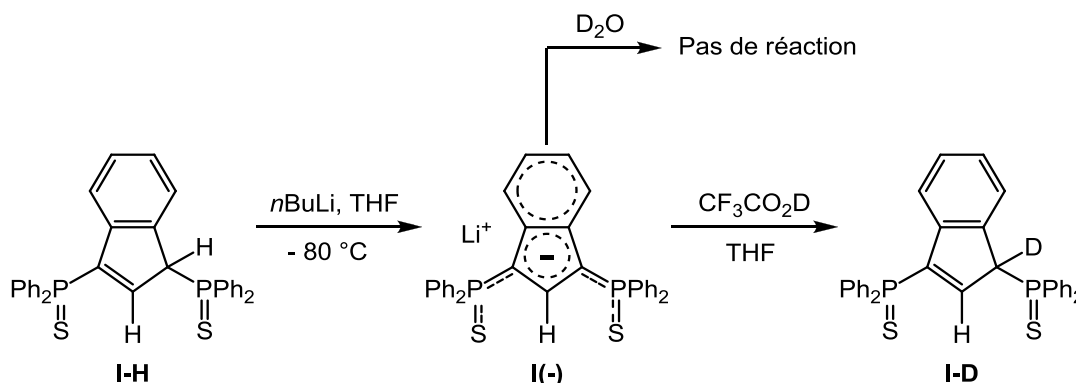
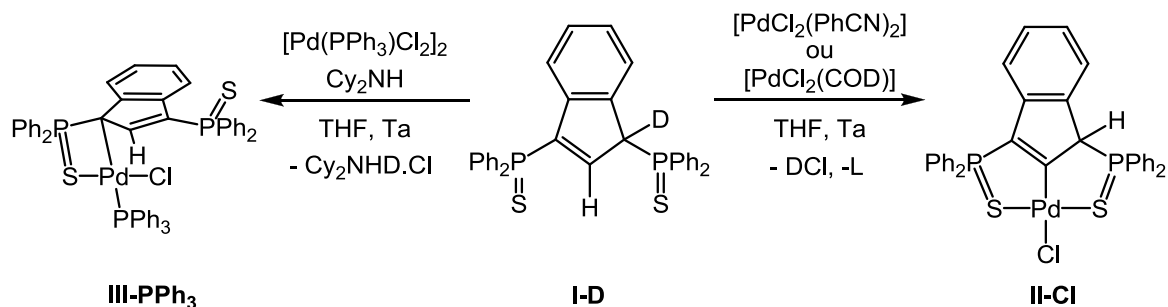


Schéma 44 : Deutération du pro-ligand **I-H** et représentation de la délocalisation de charge.

Le passage par le pro-ligand anionique est clairement observé par RMN ^{31}P où les deux doublets caractéristiques du pro-ligand à 45,6 et 31,1 ppm ($J = 5,6$ Hz) disparaissent totalement au profit d'un singulet à 31,4 ppm. L'étape de deutération est alors suivie par le retour à deux doublets à 45,1 et 30,4 ppm ($J = 4,0$ Hz). En revanche, elle ne peut être totalement confirmée que par le biais de la RMN ^1H avec la disparition du signal à 4,93 ppm correspondant à H1. Etant donné l'acidité significative de ce proton, il présente une forte labilité et la réaction a pu être réalisée avec un rendement de marquage isotopique maximal de 95%. Compte tenu de la labilité du proton H1, le produit deutéré **I-D** s'avère être très sensible à l'humidité, c'est pourquoi un stockage en boîte à gants et une manipulation dans des conditions anhydres strictes sont importants afin d'éviter de perdre le marquage isotopique.

Les réactions des différents précurseurs de palladium avec **I-D** sont mises en place dans les mêmes conditions que **I-H** précédemment (Schéma 45).

Schéma 45 : Réactions de **I-D** avec les différents précurseurs de palladium.

L'analyse par spectroscopie RMN ^1H des complexes alors obtenus révèle systématiquement la disparition du marquage isotopique. Pour ce qui est de la formation du composé **M-PPh₃**, ces résultats sont cohérents avec la *voie b* précédemment évoquée concernant l'activation de la liaison $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-D}$. Par contre, la disparition du deutérium, accompagnée de l'apparition d'un signal ^1H à 5,46 ppm intégrant 1H pour le complexe **II-Cl** nous permet d'éliminer la proposition de la *voie a* avec l'activation directe de la liaison $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$. Dans le cas du précurseur $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, la première étape est donc l'activation de la liaison $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H/D}$ du ligand **I-H/I-D**. Le métallacycle **B** (Schéma 43) alors formé en C1 se réarrange immédiatement, le deuxième $\text{P}=\text{S}$, libre, se liant facilement au Pd en déplaçant le PhCN et forçant ainsi la migration du métal (du C1 vers le C2 central) et par conséquent la migration du proton (du C2 vers C1). Ceci explique parfaitement la disparition du deutérium et le retour en RMN ^1H d'un signal à 100% pour H1. Aucun intermédiaire n'ayant jamais été observé en RMN, il s'agit là d'un processus très rapide.

Il serait alors intéressant de mettre en évidence l'action du deuxième donneur $\text{P}=\text{S}$ dans le passage de la structure **B** à la structure **C** et la migration du Pd du C1 vers C2. Pour cela le complexe **M-PPh₃** semble être un bon point de départ.

c. Mise en évidence de la migration du palladium $\text{C1} \rightarrow \text{C2}$ (**B** \rightarrow **C**)

Comme vu précédemment, le complexe **M-PPh₃** est un bon candidat pour la mise en évidence de l'action du deuxième bras soufré lors de la migration instantanée du palladium du C1 vers le C2 (structure **B** à **C** dans le Schéma 43). Cependant, l'ensemble des essais réalisés jusqu'alors pour former un complexe pince (ajout d'une amine et/ou activation thermique) ont conduit uniquement à la formation du complexe **III-PPh₃** de type 2-indénylidène et cela sans observer l'indényle intermédiaire (Schéma 41). Dans le but de contourner le problème, une

approche différente est alors envisagée. L'utilisation d'un sel d'argent peut en effet induire l'abstraction du chlore, créant une position vacante sur le palladium et facilitant de ce fait la coordination du P=S libre (Schéma 46).

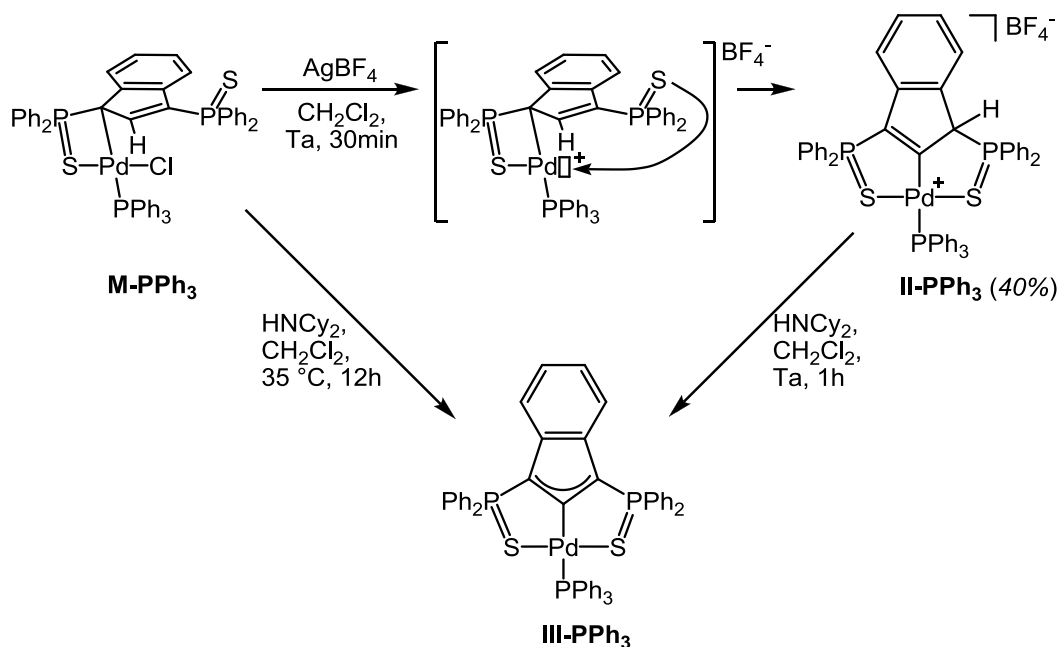


Schéma 46 : Mise en évidence de la migration du Pd du C1 vers C2 dans la voie *b*.

Ainsi, l'utilisation d'un équivalent d' AgBF_4 conduit instantanément au complexe **II-PPh₃**, où la migration du proton du C2 vers le C1 est révélée par l'observation d'un signal à 5,74 ppm sur le spectre RMN ^1H (contre 6,38 ppm pour **M-PPh₃**). Le spectre RMN ^{31}P présente deux signaux différents caractéristiques d'une structure dissymétrique et significativement éloignés de ceux du pro-ligand libre pour conclure sur la coordination des deux P=S sur le palladium, 54,2 ppm (dd, $J = 30,5$ et $5,3$ Hz) et 53,3 ppm (dd, $J = 47,6$ et $5,3$ Hz). Le signal du co-ligand PPh_3 est également fortement affecté avec un blindage de 10 ppm par rapport à **M-PPh₃**, avec 18,9 ppm (dd, $J = 47,7$ et $30,4$ Hz) contre 28,3 ppm (dd, $J = 18,6$ et $5,8$ Hz) pour **M-PPh₃**. Pour finir, le spectre ^{13}C montre que le déplacement chimique de C2 dans le complexe **II-PPh₃** est "proche" de celui observé pour **III-PPh₃** (190,6 ppm et 177 ppm respectivement). A contrario, la différence de leur multiplicité est significative, le carbone central du complexe **II-PPh₃** montre 3 couplages C-P avec un doublet dédoublé dédoublé (ddd, $J = 135,9$, $32,2$ et $7,1$ Hz), alors que celui du complexe **III-PPh₃** montre un triplet dédoublé (td, $J = 128,3$ et $34,5$ Hz) pour une structure symétrique. Le C2 du métallacycle **M-PPh₃** apparaît sous la forme d'un multiplet bien plus blindé à 147,1 ppm. Un autre signal

caractéristique est celui du C1 qui se présente sous la forme d'un CH à 71,1 ppm (ddd, $J = 51,9, 20,2$ et $3,1$ Hz) dans le cas du complexe **II-PPh₃**, alors qu'il s'agit d'un C_q dans le cas des deux autres complexes à 30,6 ppm (ddd, $J = 71,5, 62,6$ et $14,1$ Hz) pour **M-PPh₃** et un signal équivalent à C3 dans le cas de la structure symétrique de **III-PPh₃** à 105,6 ppm (AXX', $J_{CP} = 76,1$ Hz). Toutes ces observations spectroscopiques sont en accord avec une structure de type 2-indényle pour le complexe **II-PPh₃**. La migration du palladium du C1 vers le C2 avec la fermeture du complexe pince a donc bien été mise en évidence lors de cette expérience.

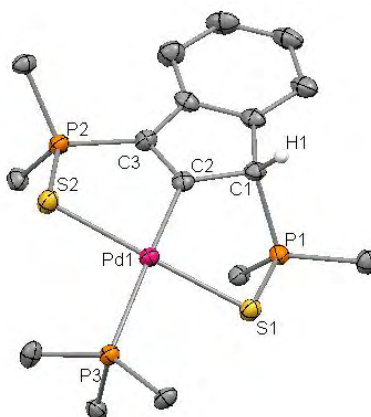


Figure 12 : Structure cristallographique du complexe **II-PPh₃**.

L'obtention de cristaux par diffusion de pentane dans une solution de dichlorométhane à température ambiante a permis de confirmer nos hypothèses à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X (Figure 12). La structure apparaît alors très similaire à celle du complexe **II-Cl**, où le palladium garde sa géométrie plan-carré caractéristique Pd(II) d⁸. Le C1, tétraédrique, est hybridé sp³ (somme des angles = 324,7°) et lié à un hydrogène. Le C2, plan, est hybridé sp² et la longueur de liaison Pd-C2, même si très légèrement plus longue, est similaire à celle des complexes déjà discutés (2,009(4) Å pour **II-PPh₃** et 1,962(4) Å pour son analogue chloré **II-Cl**). Le co-ligand du Pd a, comme il a déjà été discuté, très peu d'influence sur cette distance Pd-C2, en raison de la rigidité imposée par la pince.

L'ajout d'une base de type amine (HNCy₂), à température ambiante, au composé **II-PPh₃** a permis, sans surprise, de former le complexe 2-indénylidène **III-PPh₃** (Schéma 46). Celui-ci, déjà connu, a pu être rapidement identifié à l'aide de son spectre RMN ³¹P avec un signal à 47,0 ppm (d, $J = 50,5$ Hz) pour les P=S équivalents et 17,6 ppm (t, $J = 50,5$ Hz) pour PPh₃.

d. Conclusion sur le mécanisme

Au cours de ces dernières décennies, des tendances générales ont été dégagées concernant les activations de liaison C-H lors de la formation de métallacycle. Comme vu au chapitre précédent, la formation de cycles à 5 chaînons est plus favorable que celle de cycles à 4 ou 6 chaînons, mais le plus important ici, l'activation de liaison C_{sp^2} -H est en général préférable à l'activation de liaison C_{sp^3} -H.¹³ Ainsi, des études sur les énergies de liaison M-C ont mis en évidence le fait que les liaisons Pd- C_{sp^2} sont environ 20% plus forte que les liaisons Pd- C_{sp^3} (respectivement 50,3 kcal/mol et 41,6 kcal/mol).⁸ De la même manière que les distances C-H qui ont tendance à raccourcir lorsque l'hybridation du carbone diminue ($d(C_{sp^3}-H) > d(C_{sp^2}-H) > d(C_{sp}-H)$), les distances Pd-C sont plus courtes dans le cas des C_{sp^2} (2,08 Å pour Pd- C_2H_3) que pour les C_{sp^3} (2,11 Å pour Pd- CH_3).

L'étude mécanistique réalisée nous permet de conclure que quelque soit le précurseur de palladium utilisé, l'activation de la liaison C_{sp^3} -H est privilégiée à celle de la liaison C_{sp^2} -H, ce qui va à l'encontre des observations générales.¹⁴ L'apparente activation de la liaison C_{sp^2} -H dans la formation du complexe **II-CI** résulte en fait de la formation d'un intermédiaire métallacycle à 4 chaînons de type **B** par l'activation de la liaison C_{sp^3} -H suivi du réarrangement amenant au complexe pince indényle.

Cette particularité est principalement explicable par l'acidité élevée du proton H1 rendant la liaison C1-H1 particulièrement réactive. Il est très probable que la liaison C2-H2 centrale soit suffisamment réactive pour être activée par les précurseurs de palladium utilisés ici, à condition que la liaison C_{sp^3} -H ne soit pas disponible. Une nouvelle série d'expériences a donc été mise en œuvre impliquant le blocage de la position 1 du ligand 1,3-bis(thiophosphinoyl)indène de manière à confirmer la faisabilité de la formation d'un complexe pince 2-indényle de palladium via l'activation directe de la liaison C_{sp^2} -H.

¹³ a) Albrecht M., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 576 ; b) Thompson M. E., Baxter S. M., Bulls A. R., Burger B. J., Nolan M. C., Santarsiero B. D., Schaefer W. P., Bercaw J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 203 ; c) Jones W. D., Feher F. J., *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 91.

¹⁴ Crespo M., Anderson C. M., Kfoury N., Font-Barbia M., Calvet T., *Organometallics*, **2012**, 31, 4401.

3. Synthèse du nouveau pro-ligand 1,3-bis(thiophosphinoyl)-1-méthylindène (**I-Me**)

Dans le but d'observer la capacité du pro-ligand **I** à provoquer l'activation de la liaison C_{sp^2} -H centrale, la stratégie est de méthyle la position 1 pour bloquer toute possibilité d'activation de la liaison C_{sp^3} -H (pro-ligand **I-Me**, Schéma 47).

a. Stratégies de synthèse

i. Stratégie 1

La première stratégie employée dans le but d'alkyler le C1 du pro-ligand **I-H** est directement inspirée de la préparation du pro-ligand **I-D**, avec tout d'abord la déprotonation en présence de $nBuLi$. L'anion ainsi préparé est mis en présence d'un agent alkylant, l'iodométhane (Schéma 47).

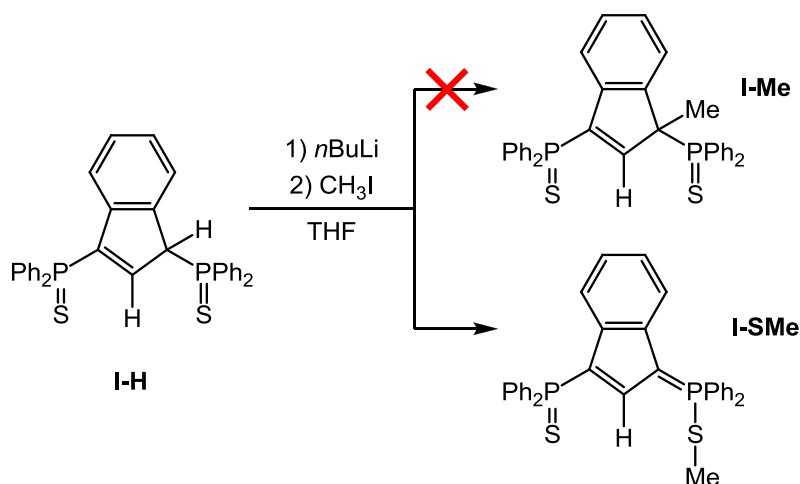


Schéma 47 : Méthylation du pro-ligand à partir de **I-H**.

Il a été montré lors de la préparation du pro-ligand deutéré (Schéma 44) que la réaction d'une base sur le pro-ligand **I-H** induit une forte délocalisation de la charge négative générée. Après l'ajout de MeI , le spectre du phosphore passe du singulet à 31,4 ppm du ligand déprotoné à deux doublets à 33,6 et 31,6 ppm ($J = 4,1$ Hz). Le spectre RMN du proton montre un doublet à 2,08 ppm intégrant pour trois hydrogènes ($J = 14,2$ Hz). Cependant l'analyse RMN 2D du produit conduit à identifier le produit avec le méthyle sur un des atomes de soufre **I-SMe** (Schéma 47). Si l'analyse HSQC montre la corrélation entre le signal proton du méthyle et un signal singulet en ^{13}C à 21,5 ppm, la corrélation longue distance HMBC ne

donne en revanche aucun couplage avec les protons ou le carbone du méthyle, ce qui signifie qu'aucun carbone ou aucun proton n'est à proximité. Ces observations sont cohérentes avec la structure **I-SMe** proposée au Schéma 47.

L'utilisation d'un agent alkylant « mou » pouvant être la raison de la méthylation d'un site plutôt « mou » du ligand, un agent plus « dur » a donc été testé de manière à cibler le carbone lors de l'attaque électrophile. Ainsi le protocole a été répété avec l'utilisation de $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$, malheureusement ce changement de réactif nous conduit au même produit **I-SMe**.

ii. Stratégie 2

La deuxième stratégie a consisté à remonter d'une étape, pour partir du produit diphosphoré **Ind-P₂**, avant l'ajout du S_8 , diminuant ainsi la délocalisation de la charge négative, pour s'affranchir du problème observé avec le soufre. De la même manière, la déprotonation du ligand a été effectuée par une base lithiée, suivi de l'ajout d'un agent alkylant, pour finir avec le S_8 pour soufrer les phosphores (Schéma 48).

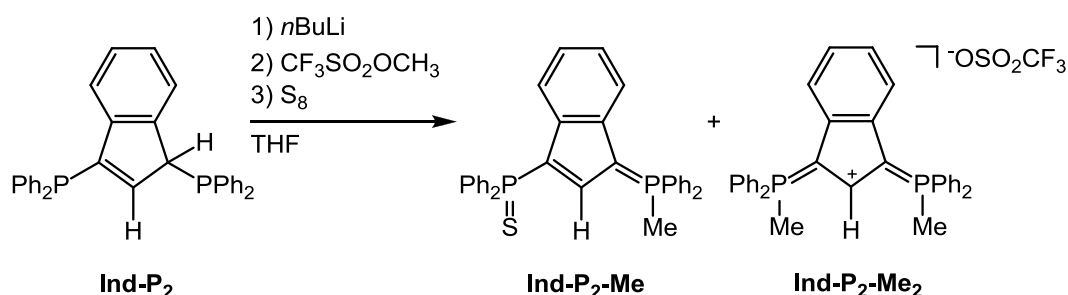
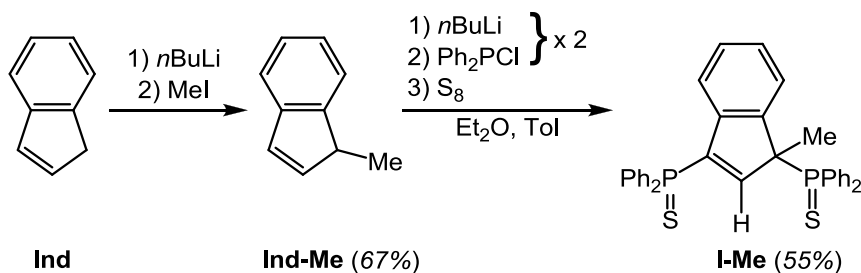


Schéma 48 : Méthylation du 1,3-bis(diphénylphosphino)indène **Ind-P₂**.

Cette étape est réalisée à l'aide de $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ou de CH_3I comme agent électrophile. Le méthyle se fixe ici sur un voire deux phosphores de l'anion généré. La spectrométrie de masse confirme notamment la présence du produit **Ind-P₂-Me** ($M = 530$). D'un autre côté, la RMN ^1H montre également la présence d'un produit symétrique avec deux méthyles, probablement **Ind-P₂-Me₂**. Le produit désiré n'étant clairement pas observé, les investigations RMN n'ont pas été approfondies et les produits obtenus n'ont pas été isolés.

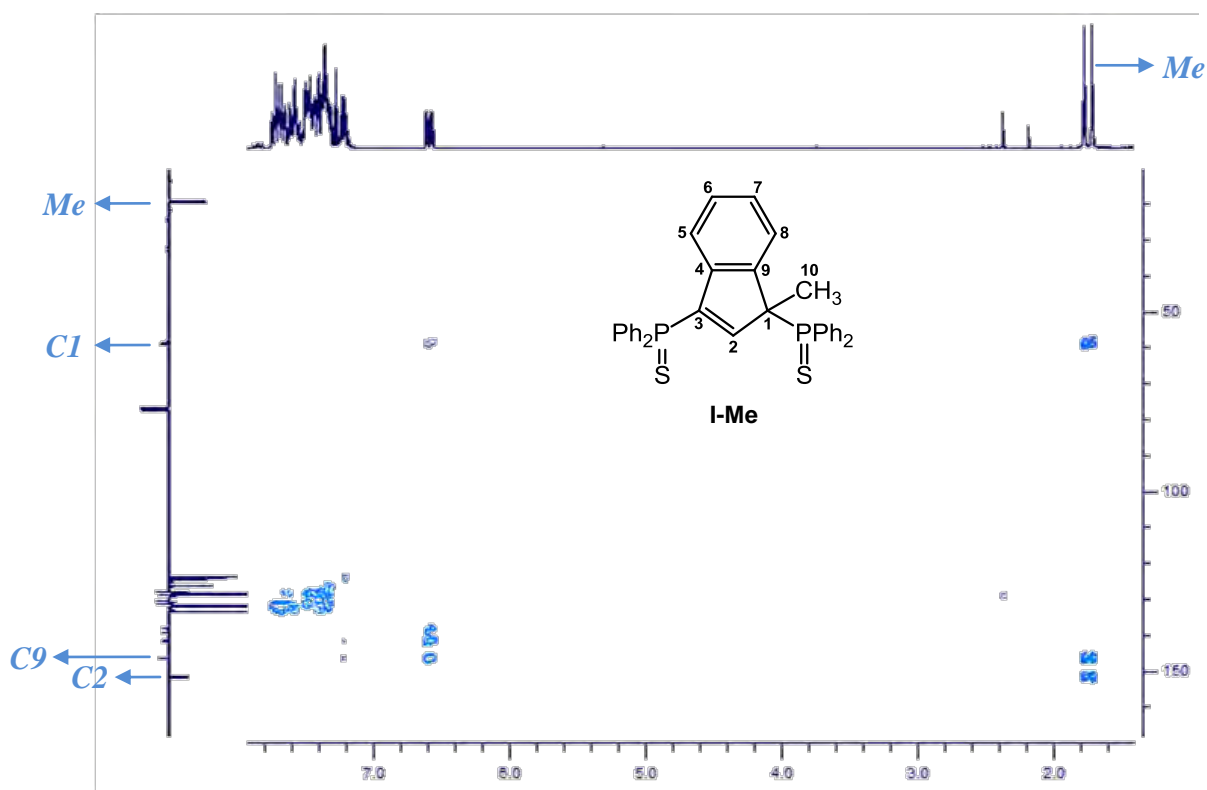
iii. Stratégie 3

Nous nous sommes alors résolus à revenir au départ de la synthèse du ligand en méthylant directement l'indène **Ind** (Schéma 49). Le 1-méthylindène est donc préparé à partir de l'indène suivant le protocole de L. M. Cook.¹⁵ Le pro-ligand **I-Me** est ensuite préparé à partir de **Ind-Me** en utilisant la méthode vue précédemment.

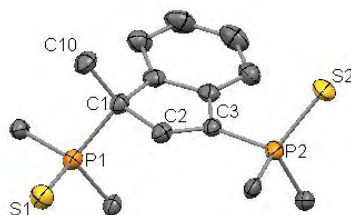
Schéma 49 : Synthèse du pro-ligand **I-Me** à partir de **Ind-Me**.

En RMN ^{31}P , deux doublets à 53,8 et 31,2 ppm ($J = 4,4$ Hz) caractérisent ce nouveau ligand. En RMN ^1H , le méthyle est observé à 1,75 ppm avec un doublet ($J = 17,5$ Hz) et aucun signal correspondant au proton H1 n'est observé. Les corrélations proton-carbone courtes distances permettent d'attribuer le signal du méthyle à un singulet à 19,3 ppm en RMN ^{13}C . Les corrélations longues distances (HMBC) montrent clairement des couplages avec les carbones C1, C2 et C9 voisins (Figure 13) et confirment la présence du méthyle sur le C1 du squelette indényle.

15 Grimmer N. E., Coville N. J., de Koning C. B., Smith J. M., Cook L. M., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 616, 112.

Figure 13 : HMBC du pro-ligand **I-Me**.

La résolution de cristaux obtenus dans du CH_2Cl_2 à température ambiante a permis de confirmer la structure du pro-ligand **I-Me** (Figure 14).

Figure 14 : Structure cristallographique du pro-ligand **I-Me**.

La position 1 du pro-ligand 1,3-bis(thiophosphinoyl)-1-méthylindène est donc clairement bloquée et aucune activation de liaison $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ n'est alors possible. Sachant désormais que la voie privilégiée de formation d'un complexe pince de palladium sur ce type de squelette est l'activation première de la liaison $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ en position 1, la question concernant la formation d'un complexe pince lorsque cette position est bloquée est logiquement posée, et le pro-ligand **I-Me** ici préparé va nous permettre d'y répondre.

b. Formation du complexe 2-indényle de palladium IV-Cl

Lors de la toute première expérience de complexation, nous avons cherché à évaluer la faisabilité d'un complexe analogue au 2-indényle chloré **II-Cl** dans des conditions douces. Effectivement, l'addition d'une solution de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ dans du THF sur **I-Me** à température ambiante fait apparaître immédiatement une grande quantité de précipité marron. La RMN ^{31}P du surnageant montre alors la complète disparition des signaux du pro-ligand méthylé (53,8 et 31,2 ppm) au profit d'un nouveau produit propre dont les deux singulets à 59,7 et 51,6 ppm suggèrent la coordination des deux bras latéraux. Le produit étant assez peu soluble, l'ajout de pentane permet d'isoler, après filtration, le complexe avec 63% de rendement et une grande pureté RMN.

Le spectre RMN ^1H témoigne de la disparition du signal H2 à 6,60 ppm. L'analyse RMN du carbone est aussi indicative avec notamment le signal C2 déblindé de 40 ppm qui apparaît comme un C_q multiplet à 191,7 ppm (151,6 ppm pour **I-H**), tandis que C1 reste quaternaire et subit un léger shift vers les hauts champs (75,3 ppm contre 58,7 ppm pour **I-H**).

L'association des différentes analyses RMN nous permet de conclure sans ambiguïté sur la formation du complexe **IV-Cl** (Schéma 50).

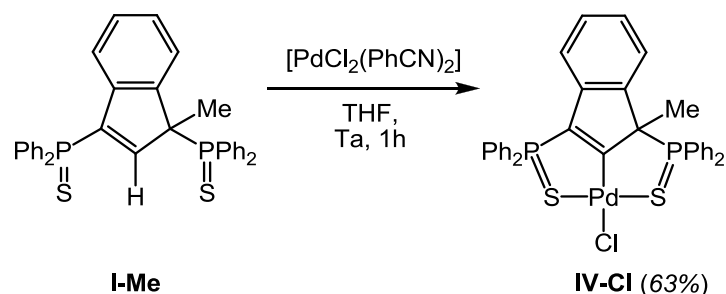
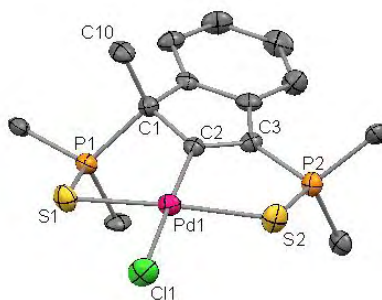


Schéma 50 : Formation du complexe pince 2-indényle **IV-Cl** par activation de la liaison $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$.

La diffusion lente d' Et_2O dans une solution de CH_2Cl_2 du complexe **IV-Cl** permet la formation de cristaux, lesquels, après analyse par diffraction des rayons X, confirment la structure proposée (Figure 15).

Figure 15 : Structure cristallographique du complexe **IV-Cl**.

Comme dans l'ensemble des complexes précédents, le Pd adopte une géométrie plan-carré. Il présente des liaisons avec les deux soufres, le carbone C2 et un chlore. Les données structurales sont très proches de celles obtenues pour le complexe **II-Cl**. Ainsi la géométrie tétraédrique du C1 ($\Sigma(^{\circ}) = 323^{\circ}$) peut être mise en évidence par l'angle de déviation entre la liaison C1-P1 et le plan de l'indényle. La similarité est remarquable entre **IV-Cl** et **II-Cl** pour lesquels l'angle est de $52,1^{\circ}$ et $52,5^{\circ}$ respectivement, alors qu'il est de $59,4^{\circ}$ dans le cas du pro-ligand **I-Me**. De plus, la distance Pd-C2 est ici de $1,961(5)$ Å et $1,963(3)$ Å dans le cas de **II-Cl**. La comparaison des distances C1-C2 et C2-C3 a également été identifiée comme un marqueur important de la structure 2-indényle, le ligand étant formellement monoanionique. Ces longueurs de liaison sont également très proches ici, avec $1,510(6)$, $1,520(7)$ et $1,516(3)$ Å pour C1-C2, respectivement pour **II-Cl**, **IV-Cl** et **I-Me**, et $1,353(6)$, $1,362(8)$ et $1,338(3)$ Å pour C2-C3.

La formation de ce complexe **IV-Cl** confirme le fait que la coordination des deux bras latéraux est suffisante pour induire l'activation de la liaison C_{sp^2} -H centrale par le centre métallique dans des conditions extrêmement douces. La *voie a* proposée précédemment est alors également tout à fait valide dans la situation où l'activation de la liaison C1-H1 est compromise.

c. Le cas particulier du $[PdCl_2(PPh_3)]_2$

Lors de sa réaction avec **I-H**, la présence de la phosphine fortement coordinante dans le précurseur $[PdCl_2(PPh_3)]_2$ stabilise le métallacycle induit par l'activation première de la liaison C1-H1 et ne permet pas au deuxième soufre de se coordonner pour permettre la "fermeture" directe du complexe pince. Le méthyle du ligand **I-Me** bloque l'accès au C1 de l'indényle pour le métal, la question du déplacement du chlore ou de la phosphine par les bras P=S moins coordinants pour permettre l'activation C2-H2 est alors posée.

L'addition directe du $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]_2$ sur le pro-ligand **I-Me** ne donne aucune réaction de complexation (Schéma 51). L'augmentation de la température du milieu réactionnel ou l'ajout d'une amine ne permet pas non plus d'aboutir à une réaction entre les deux entités. Cela met en évidence l'importance de la coordination des deux bras latéraux pour l'activation de la liaison $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, ce qui est ici compromis par les ligands trop coordinants du précurseur de Pd.

Par conséquent, la possibilité d'induire la coordination des bras latéraux en créant des sites de coordination vacants sur le palladium, comme effectué pour la formation du complexe 2-indényle **II-PPh₃** (Schéma 45), paraît une solution viable. L'utilisation d'un équivalent de sel d'argent conduit à l'abstraction d'un chlore, et du même coup à la génération de l'espèce cationique. Ce complexe cationique mis en présence de **I-Me** conduit alors à la formation quasi-immédiate d'un nouveau complexe pince 2-indényle **IV-PPh₃** (Schéma 51).

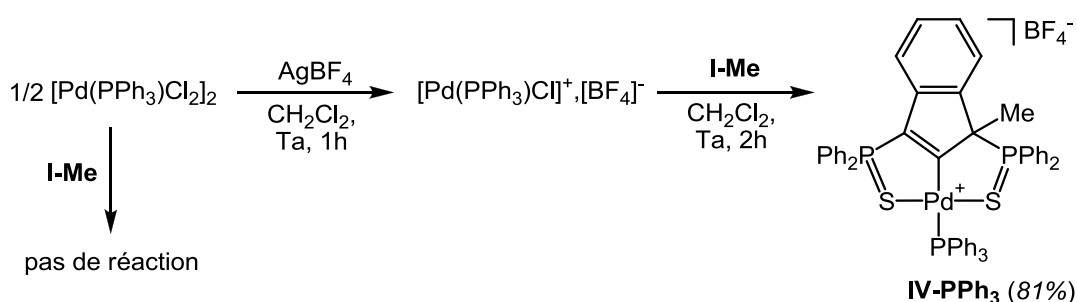


Schéma 51 : Formation du complexe **IV-PPh₃** via la génération d'un intermédiaire cationique du précurseur.

Le complexe **IV-PPh₃** est identifié par RMN du ^{31}P avec l'observation, de la même manière que pour **II-PPh₃**, de trois doublets dédoublés à 18,9 ppm ($J = 47,3$ et $30,4$ Hz) pour le co-ligand PPh_3 et à 59,0 ppm ($J = 30,1$ et $4,2$ Hz) et 53,4 ppm ($J = 47,3$ et $4,2$ Hz) pour le ligand indényle, ce qui montre la coordination des deux $\text{P}=\text{S}$ sur le palladium. Les constantes de couplages sont également très proches de celles observées pour **II-PPh₃** (47,6, 30,5 et 5,3 Hz), ce qui laisse penser que les deux structures sont très proches. De plus, le signal du méthyle correspond à un doublet à 1,92 ppm ($J = 18,8$ Hz) qui se trouve dans la même région que celui observé pour **IV-Cl**. Pour finir, le signal quaternaire correspondant au carbone C2 apparaît fortement déblindé avec un doublet dédoublé dédoublé à 200,0 ppm ($J = 134,5$, 30,2 et 11,9 Hz) caractéristique d'une structure pince avec une liaison avec le centre métallique de palladium.

Ces observations spectroscopiques sont suffisantes pour conclure de manière certaine sur la structure proposée du complexe **IV-PPh₃**.

4. Comparaison des distributions électroniques des complexes pince indényle et indénylidène par étude théorique

En addition aux données géométriques et spectroscopiques obtenues expérimentalement, des calculs théoriques ont été réalisés dans le but de mieux appréhender les propriétés électroniques de nos systèmes et d'observer les différences entre les systèmes indényles et indénylidènes.

Ces études ont été menées en collaboration avec l'équipe du Pr. Laurent Maron (LPCNO, Toulouse). Les calculs DFT ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle B3PW91, avec l'agrément d'une fonction de polarisation pour les atomes de palladium et de phosphore, et une fonctionnelle de base 6-31G(d,p) double- ζ pour les autres.^{16,17,18} L'optimisation de la géométrie a été réalisée sans aucune restriction de symétrie. Enfin, ces études ont été menées à l'aide du programme Gaussian 98.

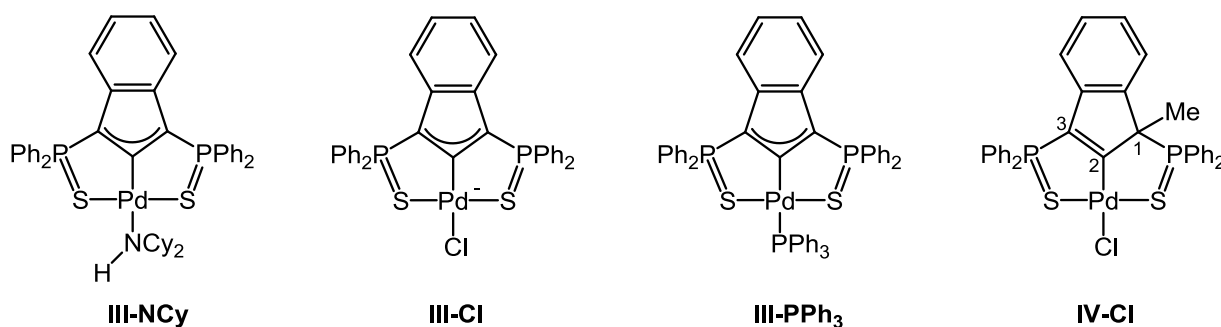


Figure 16 : Représentation des quatre structures discutées dans les tableaux 1 et 2.

Les structures **III-NCy**, **III-Cl**, **III-PPh₃** et **IV-Cl** ont ainsi pu être correctement reproduites et leurs géométries optimisées.

Pour commencer, le Tableau 1 ci-après rassemble les principales données expérimentales et les résultats DFT. La méthode choisie donne des résultats cohérents avec les données structurales, les résultats présentés ici seront donc bien représentatifs.

La principale remarque structurale est l'absence d'influence de la nature du ligand pince et de celle du co-ligand sur la structure autour du palladium. La distance C2-Pd est constante, de

¹⁶ Burke K., Perdew J. P., Yang W., *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Dobson J. F., Vignale G., Das M. P., Springer E., Heidelberg, **1998**.

¹⁷ Frisch M. J. et al., *GAUSSIAN 03 (Revision D.02)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.

¹⁸ Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899.

même pour les distances S-Pd ou S-P qui sont équivalentes dans les quatre cas. Les géométries optimisées confirment à la fois la planéarité et l'hybridation sp² du C1 dans les structures ylidènes avec une somme des angles de 360° ainsi que la géométrie tétraédrique et l'hybridation sp³ du même carbone pour le 2-indényle avec 323°. De la même manière, la longueur caractéristique d'une liaison double est retrouvée pour **IV-Cl** dans la liaison C2-C3 à 1,37 Å, alors que les structures **III-NCy**, **III-Cl** et **III-PPh₃** présentent des longueurs intermédiaires entre simple et double avec 1,42 Å dans les trois cas. Cette même distance de 1,42 Å est également retrouvée pour la liaison C1-C2 ce qui confirme une délocalisation π présente dans les trois structures 2-indénylidènes. Une distance caractéristique des liaisons simples C-C pour C1-C2 avec 1,53 Å dans **IV-Cl** marque également l'absence de délocalisation dans ce cas.

		C2-Pd	S-P	S-Pd	$\Sigma C1_\alpha$	$\Sigma C3_\alpha$	$\Sigma C2_\alpha$	C1-C2	C2-C3
III-NCy	X-ray	1,984(5)	2,0297(19) 2,030(2)	2,3398(17) 2,3360(17)	359	360	360	1,418(7)	1,425(7)
	DFT	1,97	2,07 2,07	2,36 2,36	360	360	360	1,42	1,42
III-Cl	X-ray	1,962(7)	2,021(3) 2,018(3)	2,3438(19) 2,3341(19)	360	360	360	1,435(8)	1,410(9)
	DFT ^a	1,97	2,06 2,06	2,36 2,36	360	360	360	1,42	1,42
III-PPh₃	X-ray	1,997(9)	2,033(4) 2,038(4)	2,346(2) 2,319(3)	359	359	360	1,417(11)	1,426(11)
	DFT	2,01	2,07 2,07	2,35 2,36	360	360	360	1,42	1,42
IV-Cl	X-ray	1,961(5)	2,015(2) 2,025(2)	2,3503(16) 2,3285(16)	323	360	359	1,520(7)	1,362(7)
	DFT	1,96	2,04 2,06	2,37 2,35	323	360	360	1,53	1,37

^a Le contre-anion ammonium n'est pas compris dans les calculs.

Tableau 1 : Données géométriques pour les complexes **III-NCy**, **III-Cl**, **III-PPh₃** et **IV-Cl** obtenus expérimentalement et informatiquement sur la base B3PW91/SDD(Pd,P),6-31G** (longueur de liaison en Å, angles en °).

Les indices de Wiberg, donnant une information sur l'ordre des liaisons, ont été déterminés avec les calculs de densité de charges atomique NBO en utilisant Gaussian 98 (Tableau 2). Ces indices indiquent que toutes les liaisons Pd-C2 sont d'ordre 1 (<1), et ce même dans le cas des complexes indénylidènes formellement dianioniques. Dans ce cas la deuxième charge est alors délocalisée sur les carbones C1-C2-C3. Cela va ainsi dans le même sens que les

observations faites précédemment autour de la nature des liaisons C1-C2/C2-C3 pour ces quatre complexes. Les répartitions de densité de charges NBO montrent toutefois une différence intéressante. En effet, le tableau 2 montre que dans le cas du complexe **IV-Cl**, les atomes de carbones C1 et C3 ne possèdent pas la même densité de charge contrairement aux complexes symétriques **III-NCy**, **III-Cl** et **III-PPh₃** où ces carbones possèdent la même charge négative, celle-ci étant plus importante que pour **IV-Cl**. Dans ce même tableau, il est possible de remarquer une densité de charge plus élevée pour le palladium dans le cas des complexes **III-NCy** et **III-PPh₃** où le co-ligand est neutre (type L), alors que celle-ci est beaucoup plus faible lorsque le co-ligand est un halogène (ici le chlore, type X) dans le cas de **III-Cl** et **IV-Cl**. Cette modification de la densité se répercute ainsi sur les soufres et à moindre échelle sur C2 et les phosphores. Ce sont ici les premières observations d'un éventuel effet du co-ligand et de la nature de la structure pince sur le complexe de palladium et sa réactivité potentielle.

	NBO					Indices Wiberg	
	Pd	C2	S	P	C1/C3	Pd-C2	C2-C1/C3
III-NCy	0,44	-0,09	-0,55	1,64	-0,66	0,66	1,35 1,35
III-Cl	0,01	-0,05	-0,36	1,60	-0,65	0,73	1,33 1,33
III-PPh₃	0,33	-0,14	-0,40	1,64	-0,64	0,68	1,34 1,35
IV-Cl	-0,002	-0,05	-0,31	1,58	-0,46 -0,54	0,73	0,98 1,63

Tableau 2 : Représentation des densités de charges atomiques NBO et des indices Wiberg.

C. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons présenté une nouvelle famille de complexes pince de palladium basée sur le pro-ligand 1,3-bis(thiophosphinoyl)indène **I-H**. Différents types de complexes de type 2-indényle et 2-indénylidène ont alors été préparés. Selon le précurseur de palladium utilisé, il est apparu que la formation du complexe 2-indénylidène pouvait être la résultante de l'activation de la liaison C_{sp2}-H et l'observation d'un intermédiaire de type pince 2-indényle, ou celle de l'activation de la liaison C_{sp3}-H et l'observation d'intermédiaire de type métallacycle à 4 chaînons 1-indényle. Il en a découlé l'étude mécanistique de la

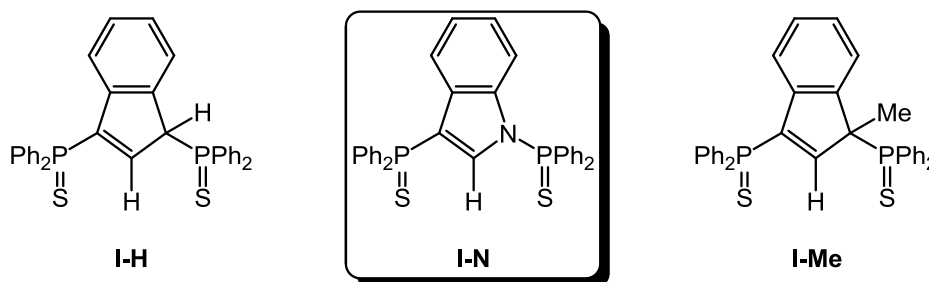
coordination du palladium sur ce pro-ligand **I-H**. Les tests de deutération du C1 du pro-ligand ainsi que l'abstraction du chlore du complexe **M-PPh₃** ont permis de mettre en évidence l'activation systématique de la liaison C_{sp³}-H lors de l'approche du précurseur de palladium et la migration de celui-ci du C1 vers le C2. Seule la nature des co-ligands présents sur le centre métallique ont alors une importance sur l'intermédiaire observé.

En deuxième partie de cette étude mécanistique, la préparation du pro-ligand **I-Me** a mis en évidence le fait qu'en l'absence du proton H1, la coordination des deux bras P=S latéraux permet d'accéder à l'activation de la liaison C_{sp²}-H centrale. Ainsi, la préparation d'un nouveau complexe pince de palladium 2-indényle stable et dissymétrique a été réalisée.

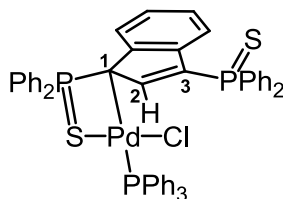
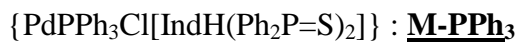
En bilan de ce chapitre, deux types de complexes pince ont été développés :

- Les complexes 2-indénylidènes, dont le ligand pince est dianionique, plan, symétrique et présente une forte délocalisation électronique sur l'ensemble de son squelette.
- Les complexes 2-indényles, dont le ligand pince est monoanionique, non-plan, non-symétrique et ne présente pas de délocalisation électronique sur toute la structure.

On peut s'attendre à une grande différence de réactivité entre ces deux types de structures. Cependant de manière à avoir un panel plus intéressant à étudier d'un point de vue réactivité, nous avons envisagé la synthèse d'un troisième type de complexe pince. À cheval entre les deux structures précédentes, un ligand analogue avec un squelette indole serait monoanionique, plan, non symétrique et présenterait tout de même une forte densité électronique délocalisée...



Partie expérimentale



Cy₂NH (40 µl, 0.190 mmol) was added to a suspension of [Pd(PPh₃)Cl₂]₂ (86 mg, 0.190 mmol) and **I-H** (104 mg, 0.190 mmol) in THF (30 mL) at -78 °C. After 10 min, the reaction was warmed to room temperature and stirred for 1.5 h. The red solution was then filtered to remove the precipitated ammonium salt. Addition of pentane (40 mL) to the red solution resulted in the precipitation of an orange-red solid. The solvent was filtered off and the orange solid was dried under vacuum to yield **M-PPh₃** (140 mg, 75% yield). Single crystals were grown from a CH₂Cl₂/Et₂O solution at 20 °C.

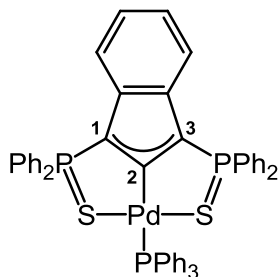
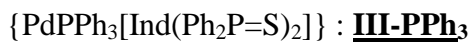
Mp : 192–193 °C.

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 50.4 (d, *J*(P,P) = 18.6 Hz, P₁), 33.1 (d, *J*(P,P) = 5.8 Hz, P₂), 28.3 (dd, *J*(P,P) = 18.6 Hz, *J*(P,P) = 5.8 Hz, PPh₃).

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) : δ_{ppm} 8.38–8.32 (m, 2H, *H*_{ortho}PhP), 7.99–7.93 (m, 5H, PPh and H_{5 or 8}), 7.75–7.23 (m, 30H, PPh and H_{5 or 8}), 7.09–7.03 (m, 2H, H_{6,7}), 6.49 (dd, *J*(H,P) = 9.1 Hz, *J*(H,P) = 3.3 Hz, 1H, H₂).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 147.1 (m, C₂), 144.5 (m, C₉), 141.6 (ddd, *J*(C,P) = 12.9 Hz, *J*(C,P) = 9.9 Hz and *J*(C,P) = 0.8 Hz, C₄), 135.1–127.9 (Ph₂P and Ph₃P), 127.1 (dd, *J*(C,P) = 12.0 Hz and *J*(C,P) = 6.2 Hz, C₃), 123.8 (benzo), 123.5 (benzo), 123.1 (benzo), 30.6 (ddd, *J*(CP) = 71.5 Hz, *J*(C,P) = 62.6 Hz and *J*(C,P) = 14.1 Hz, C₁).

Elemental Analysis : calcd. : (%) for C₅₁H₄₀ClP₃PdS₂: C 64.36; H 4.24; found C 64.16; H 4.29.



Compound **M-PPh₃** (210 mg, 0.230 mmol) and polystyrene supported diisopropylethylamine (PS-DIEA, 0.330 mg, 4 equiv.) were heated in CH₂Cl₂ (20 mL) at 35 °C during 12 h. Total consumption of compound **M-PPh₃** was confirmed by ³¹P NMR spectroscopy. The deep-orange solution was then filtered to remove the PS-DIEA ammonium salts. The solution was concentrated under vacuum to about 5 mL and an orange solid was precipitated by addition of pentane (40 mL). Filtration and vacuum drying yielded an orange solid (175 mg, 83 % yield). Single crystals of **III-PPh₃** were grown from a CH₂Cl₂/Et₂O solution at 20 °C.

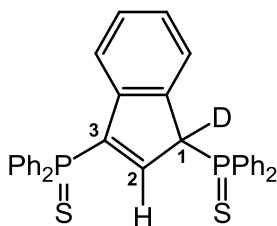
Mp : 234–236 °C (deg.).

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} 47.0 (d, *J*(P,P) = 50.5 Hz, P=S), 17.6 (t, *J*(P,P) = 50.5 Hz, PPh₃).

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ_{ppm} 7.84 (m, 8H, *H*_{meta}Ph₂P), 7.67 (m, 6H, *H*_{meta}PPh₃), 7.50–7.30 (m, 21H, *H*_{ortho,para} Ph₂P and PPh₃), 7.18 (m, 2H, *H*_{6,7}), 6.83 (m, 2H, *H*_{5,8}).

¹³C{¹H} NMR (125 MHz, C₆D₆): δ_{ppm} 177.8 (dt, *J*(C,P) = 128.3 and 34.5 Hz, C₂), 137.9 (m, C_{4,9}), 134.6 (d, *J*(C,P) = 12.6 Hz, C_{ortho}Ph₃P), 132.8 (d, *J*(C,P) = 82.1 Hz, C_{ipso}PhP), 132.2 (d, *J*(C,P) = 11.7 Hz, C_{ortho}PhP), 131.3 (m, C_{para}PhP), 130.0 (m, C_{para}PhP), 129.1 (m, C_{meta}PhP), 128.2 (m, C_{para}PhP), 117.6 (C_{5,8}), 116.9 (C_{6,7}), 105.6 (AXX', N = 76.1 Hz, C_{1,3}).

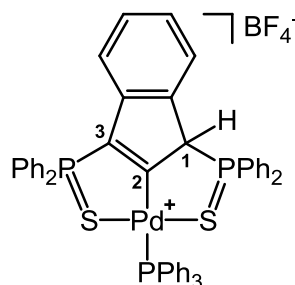
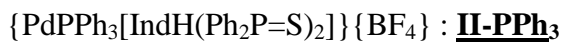
Elemental Analysis: calcd. (%) for C₅₁H₃₉P₃PdS₂: C, 66.92; H, 4.29. Found: C, 66.62; H, 4.10.

IndHD(Ph₂P=S)₂ : **I-D**

*n*BuLi (230 μ L, 1.6M in Hexane) was added to a degassed solution of [IndH₂(P=S)₂] **I-H** (201 mg, 0.366 mmol) in THF (20 mL) at -80 °C. The mixture was stirred for 30 min, and then the reaction mixture was warmed slowly to room temperature under stirring. CF₃COOD was added (30 μ L) at -80 °C. After warming up to room temperature, the THF was concentrated under vacuum, and a white precipitate appeared. The deuterated ligand was then recovered by filtration and dried under vacuum. The product is moisture sensitive (lost of D-labelling), and was stored in glove box as a white precipitate (122 mg, 60% yield).

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 45.5 (d, $J(\text{P,P}) = 3.7$ Hz, P_I), 30.4 (d, $J(\text{P,P}) = 4.2$ Hz, P₂).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 7.73–6.77 (m, 24H, H₅₋₈ and PhP), 6.36 (ddd, $J(\text{P,H}) = 10.1$ Hz, $J(\text{P,H}) = 3.9$ Hz, $J(\text{H,H}) = 0.9$ Hz, 1H, H₂), 4.90 (d br, $J(\text{P,H}) = 22.0$ Hz, 0.1H, H_I).



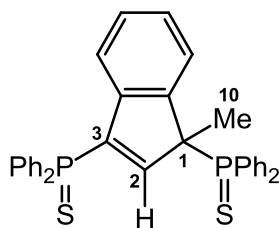
To a solution of **M-PPh₃** (50.5 mg, 0.053 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) at –80 °C was added to a suspension of AgBF₄ in CH₂Cl₂ (1 mL). The solution was stirred at –80 °C for 1 h, and then warmed to room temperature. The deep-orange solution was then filtered to remove the silver salts. The solution was concentrated under vacuum and pentane (4 mL) was added. Filtration and vacuum drying yielded an orange solid (21mg, 40% yield). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained by slow diffusion of pentane into CH₂Cl₂ at room temperature.

Mp : 186–188 °C.

³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 54.2 (dd, *J*(P,P) = 30.4 Hz, *J*(P,P) = 5.3 Hz, P_I), 53.3 (dd, *J*(P,P) = 47.6 Hz, *J*(P,P) = 5.3 Hz, P₂), 18.9 (dd, *J*(P,P) = 47.7 Hz, *J*(P,P) = 30.4 Hz, PPh₃).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 7.84–7.75 (m, 4H, PhP), 7.71–7.67 (m, 2H, PhP), 7.64–7.59 (m, 8H, PhP), 7.57–7.54 (m, 4H, PhP), 7.53–7.51 (m, 2H, PhP), 7.48–7.45 (m, 6H, PhP), 7.42–7.38 (m, 2H, PhP), 7.33–7.32 (m, 1H, H₆), 7.27–7.20 (m, 2H, H_{5,7}), 7.13–7.08 (m, 3H, PhP), 7.01–6.98 (m, 4H, PhP), 6.73 (d, *J*(H,H) = 7.5 Hz, 1H, H₈), 5.74 (dd, *J*(H,P) = 24.8 Hz, *J*(H,P) = 2.7 Hz, 1H, H_I).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 190.6 (ddd, *J*(P,C) = 7.1 Hz, *J*(P,C) = 32.2 Hz, *J*(P,C) = 135.9 Hz, C₂), 147.5 (dd, *J*(P,C) = 104.7 Hz, *J*(P,C) = 10.0 Hz, C₃), 145.1 (ddd, *J*(P,C) = 3.1 Hz, *J*(P,C) = 6.5 Hz, *J*(P,C) = 19.8 Hz, C₄), 140.2–140.1 (m, C₉), 134.8–119.7 (m, PhP), 133.9 (d, *J*(P,C) = 12.2 Hz, C_{ortho}Ph₃P), 131.3–131.2 (m, C_{para}Ph₃P), 130.1 (d, *J*(P,C) = 49.1 Hz, C_{ipso}Ph₃P), 129.6 (C₅), 129.0 (d, *J*(P,C) = 10.2 Hz, C_{meta}Ph₃P), 125.9 (C₇), 126.4 (d, *J*(P,C) = 80.2 Hz, C_{ipso}PhP), 126.3 (d, *J*(P,C) = 84.7 Hz, C_{ipso}PhP), 125.0 (d, *J*(P,C) = 76.3 Hz, C_{ipso}PhP), 123.8 (C₆), 119.8 (C₈), 119.7 (d, *J*(P,C) = 82.4 Hz, C_{ipso}PhP), 71.1 (ddd, *J*(P,C) = 51.9 Hz, *J*(P,C) = 20.2 Hz, *J*(P,C) = 3.1 Hz, C_I).

IndH(Me)(Ph₂P=S)₂ : **I-Me**

To a solution of 1-methylindene **Ind-Me** (3.36 g, 25.8 mmol) in dry diethyl ether (50 mL) was added dropwise *n*BuLi (16.13 mL of a 1.6 M hexane solution, 25.8 mmol) at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. The mixture was stirred at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h, and then warmed slowly to room temperature during 1 h. The solution was cooled again to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and diphenylchlorophosphine (4.77 mL, 25.8 mmol) was added. The reaction was stirred at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min, and then warmed to room temperature within 1 h. The addition of *n*BuLi and diphenylchlorophosphine was repeated under the same conditions. S₈ (1.65 g, 51.6 mmol of S) was then added to the resulting solution of 1,3-bis(diphenylphosphino)-1-methylindene. The mixture was stirred for 10 h, the solvent was removed by filtration and toluene (80 mL) was added. The white precipitate was recovered by filtration and washed with cold toluene (200 mL) and pentane (300 mL). The Ind(Me)(P=S)₂ is obtained as a white powder (7.89 g, 14.02 mmol, 55%). Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained from a CH₂Cl₂ solution at room temperature.

Mp : $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ (deg.).

³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 53.8 (d, $J(\text{P,P}) = 4.4\text{ Hz}$, P₁), 31.2 (d, $J(\text{P,P}) = 4.4\text{ Hz}$, P₂).

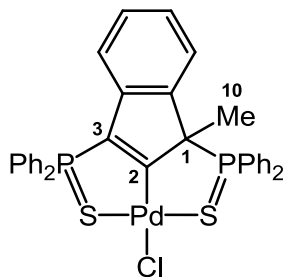
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 7.73–7.67 (m, 4H, PhP), 7.63–7.56 (m, 4H, PhP), 7.53–7.46 (m, 4H, PhP), 7.45–7.39 (m, 4H, H₅ and PhP), 7.38–7.34 (m, 5H, H₇ and PhP), 7.32–7.26 (m, 1H, PhP), 7.22–7.19 (m, 2H, H_{8,6}), 6.60 (dd, $J(\text{P,H}) = 10.1\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 3.1\text{ Hz}$, 1H, H₂), 1.75 (d, $J(\text{P,H}) = 17.5\text{ Hz}$, 3H, H₁₀).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} 151.6 (dd, $J(\text{P,C}) = 8.9\text{ Hz}$, $J(\text{P,C}) = 1.4\text{ Hz}$, C₂), 146.5 (dd, $J(\text{P,C}) = 9.5\text{ Hz}$, $J(\text{P,C}) = 0.4\text{ Hz}$, C₉), 141.6 (dd, $J(\text{P,C}) = 12.4\text{ Hz}$, $J(\text{P,C}) = 3.6\text{ Hz}$, C₄), 138.7 (dd, $J(\text{P,C}) = 84.8\text{ Hz}$, $J(\text{P,C}) = 8.5\text{ Hz}$, C₃), 133.3 (d, $J(\text{P,C}) = 9.4\text{ Hz}$, C_{ortho}PhP), 132.2 (d, $J(\text{P,C}) = 9.5\text{ Hz}$, C_{ortho}PhP), 132.0 (d, $J(\text{P,C}) = 2.9\text{ Hz}$, C_{para}PhP), 131.9 (d, $J(\text{P,C}) = 3.1$

Hz, $C_{para}PhP$), 131.9 (d, $J(P,C) = 11.2$ Hz, $C_{ortho}PhP$), 131.7 (d, $J(P,C) = 3.0$ Hz, $C_{para}PhP$), 131.6 (d, $J(P,C) = 86.8$ Hz, $C_{ipso}PhP$), 131.6 (d, $J(P,C) = 11.6$ Hz, $C_{ortho}PhP$), 130.8 (d, $J(P,C) = 86.5$ Hz, $C_{ipso}PhP$), 130.7 (d, $J(P,C) = 78.8$ Hz, $C_{ipso}PhP$), 128.7 (d, $J(P,C) = 2.4$ Hz, $C_{meta}PhP$), 128.6 (d, $J(P,C) = 2.4$ Hz, $C_{meta}PhP$), 128.3 (d, $J(P,C) = 77.4$ Hz, $C_{ipso}PhP$), 128.3 (d, $J(P,C) = 2.3$ Hz, $C_{meta}PhP$), 128.2 (d, $J(P,C) = 1.9$ Hz, $C_{meta}PhP$ and C_6), 126.4 (d, $J(P,C) = 1.3$ Hz, C_8), 124.7 (d, $J(P,C) = 1.9$ Hz, C_5), 123.9 (C_7), 58.7 (dd, $J(P,C) = 42.7$ Hz, $J(P,C) = 12.3$ Hz, C_I), 19.2 (C_{I0}).

Elemental Analysis calcd. : (%) for $C_{34}H_{28}P_2S_2$: C, 72.58; H, 5.02. Found: C, 72.80; H, 4.86.

HRMS (TOF, CI^+) : calcd for $[M+H]^+ = C_{34}H_{29}P_2S_2$: 563.1186, found: 563.1172.

$\{\text{PdCl}[\text{IndMe}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]\}$: **IV-Cl**

A solution of **I-Me** (250 mg, 0.44 mmol) in THF (10 mL) was added to a stirred solution of $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ (170 mg, 0.44 mmol) in THF (5 mL) at room temperature. A brown precipitate appeared immediately. The mixture was stirred for 2 h to ensure complete reaction. The precipitate was recovered by filtration and washed with THF (5 mL). After extraction with CH_2Cl_2 and drying under vacuum, complex **IV-Cl** was obtained as a brown precipitate (196 mg, 63% yield). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow diffusion of Et_2O into a CH_2Cl_2 solution at room temperature.

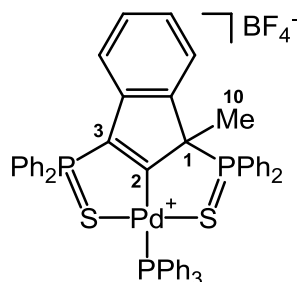
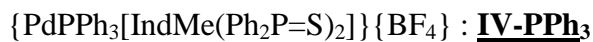
Mp : 280 °C (deg.).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.4 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 59.7 (s, P_1), 51.6 (s, P_2).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 8.02–7.95 (m, 2H, $H_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 7.75–7.67 (m, 3H, PhP), 7.65–7.51 (m, 4H, PhP), 7.50–7.40 (m, 5H, PhP and H_5), 7.32–7.27 (m, 4H, PhP and $\text{H}_{6,7}$), 7.21–7.08 (m, 5H, PhP), 6.75–6.71 (m, 1H, H_8), 1.93 (d, $J(\text{P},\text{H}) = 18.4$ Hz, 3H, H_{10}).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 191.8–191.6 (m, C_2), 146.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 9.1$ Hz, C_9), 144.2 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 18.4$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 3.7$ Hz, C_4), 143.2 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 107.1$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 9.3$ Hz, C_3), 133.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2.3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 133.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 9.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 133.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.4$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 133.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 9.3$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 132.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2.7$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 136.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.2$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 132.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 4.7$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 131.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.5$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 129.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.5$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 129.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.1$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 128.7 (C_5), 128.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.4$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 128.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 84.3$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 128.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 80.6$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 124.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 69.2$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 124.5 (C_7), 122.8 (C_6), 118.9 (C_8), 75.3 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 59.0$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 17.7$ Hz, C_1), 21.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 18.3$ Hz, C_{10}).

HRMS (TOF, Cl^+) : calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{ClP}_2\text{PdS}_2$: 703.9752, found: 703.9746.



A solution of PPh_3 (16.5 mg, 0.063 mmol) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) was added to $[\text{Pd}(1,3\text{-bis}(\text{thiophosphinoyl})\text{methylindene})]\text{BF}_4$ **IV-ACN** in a Young NMR tube.¹

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 59.3 (dd, $J(\text{P,P}) = 30.5$ Hz, 4.1 Hz, P_1), 53.8 (dd, $J(\text{P,P}) = 46.7$ Hz, 4.1 Hz, P_2), 18.7 (dd, $J(\text{P,P}) = 46.6$ Hz, 30.5 Hz, P_3);

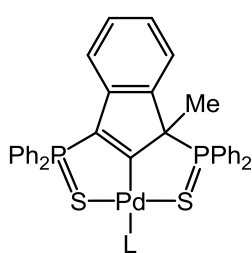
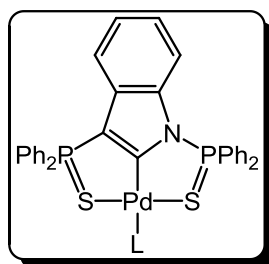
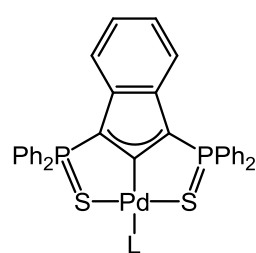
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 7.89–7.81 (m, 2H, PhP), 7.78–7.71 (m, 2H, PhP), 7.66–7.39 (m, 22H, PhP), 7.38–7.31 (m, 4H, benzo & PhP), 7.27–7.21 (m, 2H, benzo & PhP), 7.13–7.02 (m, 4H, PhP), 6.97–6.90 (m, 2H, PhP), 6.83–6.77 (m, 1H, benzo), 2.03 (d, $J(\text{P,h}) = 18.8$ Hz, 3H, H_{10});

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 200.0 (ddd, $J(\text{P,C}) = 134.4$ Hz, 30.2 Hz, 11.9 Hz, C_2), 146.5 (ddd, $J(\text{P,C}) = 9.0$ Hz, 3.9 Hz, 1.1 Hz, C_9), 145.5 (dd, $J(\text{P,C}) = 103.8$ Hz, 9.7 Hz, C_3), 143.3 (dd, $J(\text{P,C}) = 20.1$ Hz, 6.6 Hz, 3.2 Hz, C_4), 134.5–128.6 (m, PhP), 126.4 (benzo), 126.4(benzo), 125.5 (d, $J(\text{P,C}) = 84.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 134.4 (benzo), 122.7 (d, $J(\text{P,C}) = 66.4$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 121.6 (d, $J(\text{P,C}) = 81.4$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 120.2 (benzo), 74.2 (ddd, $J(\text{P,C}) = 49.8$ Hz, 19.6 Hz, 3.3 Hz, C_1), 20.6 (C_{10}).

¹ **IV-ACN** : voir chapitre 4.

Chapitre 3 : Préparation d'un nouveau ligand, complexation et étude de réactivité

Le chapitre précédent a permis de présenter une nouvelle famille de pro-ligands pince 1,3-bis(diphénylthiophosphino)indène **I-H** conduisant à des complexes pince de palladium de type 2-indényle et 2-indénylidène. Lors de l'étude mécanistique, un dérivé alkylé du pro-ligand **I-H**, le 1,3-bis(diphénylthiophosphino)-1-méthylindène **I-Me** a permis d'observer l'activation directe de la liaison C_{sp^2} -H du carbone C2. Il en résulte alors un complexe pince de palladium très stable de type 2-indényle. De manière à réaliser une étude comparative sur les propriétés électroniques de cette nouvelle famille de complexes pince SCS de palladium, nous avons décidé d'étendre le panel de structures avec un troisième pro-ligand basé sur le squelette indole. Ce changement pourrait nous permettre d'obtenir un complexe pince de palladium aux propriétés électroniques intermédiaires entre les deux précédents. En effet, il présenterait une délocalisation électronique importante sur l'ensemble de sa structure, comme dans le cas du complexe 2-indénylidène, mais serait formellement mono-anionique et dissymétrique comme dans le cas du complexe 2-indényle. Cela dit, il n'existe que peu d'exemples de complexes indolye avec des métaux de transition et à notre connaissance aucun complexe pince n'a été rapporté à ce jour. Nous allons donc commencer par décrire les types de coordinations décrits pour l'indole ainsi que les moyens utilisés pour sa fonctionnalisation. Nous présenterons ensuite la préparation de ce nouveau ligand, puis l'étude de sa coordination sur le palladium, pour finir avec l'analyse de la réactivité potentielle des complexes pince indolyes préparés.

**2-Indényle****2-Indolye****2-Indénylidène**

A. Préparation du ligand et de complexes indolyles

1. Introduction bibliographique

a. Complexes pince

À notre connaissance, il n'existe aujourd'hui aucun système pince basé sur un squelette indole. Il existe toutefois quelques exemples de ligand pince avec une partie centrale iso-indole. Généralement, comme dans l'exemple ci-dessous, les éléments coordinants latéraux sont des azotes pyridiniques liés à l'iso-indole via des fonctions imines.¹

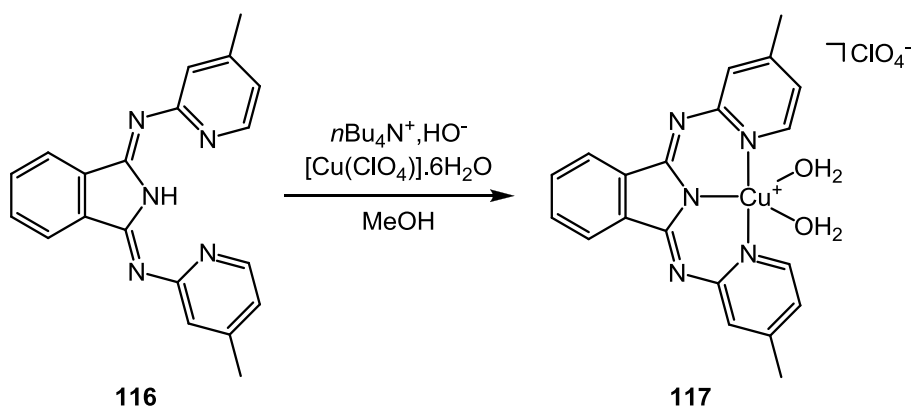


Schéma 52 : Complexe pince présentant un squelette iso-indole.

Ces complexes pince, mis au point par Gagné au début des années 1980, possèdent un ligand tridente monoanionique NNN. Ce système a permis de préparer des complexes avec des métaux de quatre groupes différents (zinc, nickel, cobalt et fer) ce qui montre une versatilité de coordination très intéressante. Ce ligand pince original a été repris par Wicholas pour réaliser le complexe pince cationique de cuivre (II) **117** (Schéma 52), complétant ainsi la série, avec les métaux de transitions tardifs de la première ligne du groupe 8 au groupe 12.^{1c,d}

¹ a) Gagné R. R., Marritt W. A., Marks D. N., Siegl W. O., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3260 ; b) Domaille P. J., Harlow R. L., Ittel S. D., Peet W. G., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3944 ; c) Anderson O. P., La Cour A., Dodd A., Garrett A. G., Wicholas M., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 122 ; d) Anderson O. P., La Cour A., Berg A., Garrett A. G., Wicholas M., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4513 ; e) Balogh-Hergovich E., Speier G., Reglier M., Giorgi M., Kuzmann E., Vertes A., *Inorganic Chemistry Communication*, **2005**, 8, 457 ; f) Deng Q.-H., Wadepohl H., Gade L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2946 ; g) Sauer D. C., Wadepohl H., Gade L. H., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 12948 ; h) Kruck M., Wadepohl H., Enders M., Gade L. H., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 1599.

Plus récemment, Gade a développé une version chirale des complexes pince iso-indole NNN de cuivre et de cobalt pour des applications en catalyse énantiosélective.^{1f,g}

Enfin, des complexes pince basés sur le squelette pyrrole ont également été décrits. Présentant des bras latéraux de type phosphine, ils permettent notamment la formation de complexes PNP de nickel et de palladium **119** (Schéma 53).²

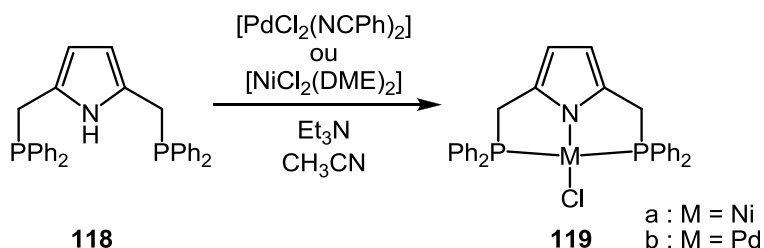


Schéma 53 : Complexes pince présentant un squelette pyrrole.

b. Le squelette indole dans les complexes organométalliques

Les complexes organométalliques impliquant un motif indole ne sont pas très répandus dans la littérature. La Figure 17 donne un aperçu des complexes que l'on peut trouver. Chaque exemple présenté ici met en jeu un indole fonctionnalisé.³

² a) Capacchione C., Wadepohl H., Gade L. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 2131 ; b) Kumar S., Mani G., Mondal S., Chattaraj P. K., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 12527.

³ a) Kuo Y.-Y., Haddow M. F., Pérez-Redondo A., Owen G. R., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 6239 ; b) Yu J. O., Lam E., Sereda J. L., Rampersad N. C., Lough A. J., Browning C. S., Farrar D. H., *Organometallics*, **2005**, 24, 37 ; c) Chen S., Carperos V., Noll B., Swope R. J., Rakowski DuBois M., *Organometallics*, **1995**, 14, 1221 ; d) Zhu X., Wang S., Zhou S., Wei Y., Zhang L., Wang F., Feng Z., Guo L., Mu X., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7134 ; e) Cravatto G., Demartin F., Palmisano G., Penoni A., Radice T., Tollari S., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 2017.

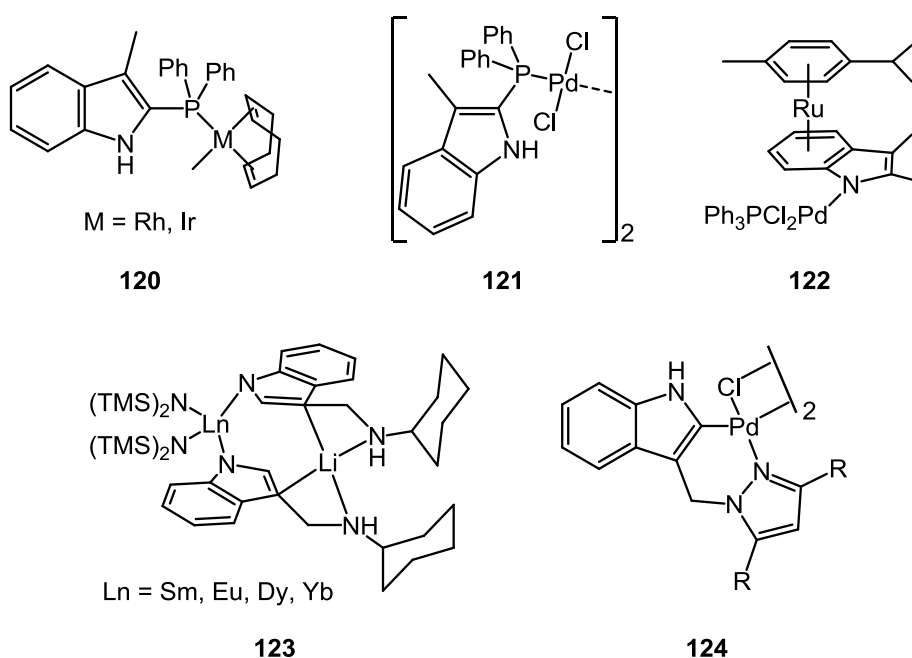
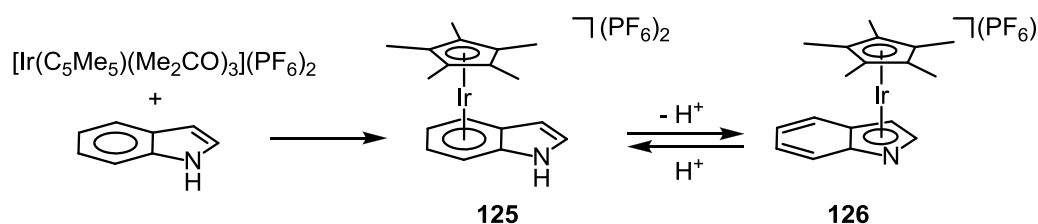


Figure 17 : Exemples de complexes organométalliques impliquant un motif indole.

Les complexes **120** et **121** montrent que le phosphore est bien plus coordonnant que l'azote, dans le cas de ces architectures. Le doublet non-liant de ce dernier se montre peu coordonnant et faiblement basique en raison de sa participation à l'aromaticité de la structure. Maitlis fut un des premiers à comparer les possibilités de coordination élevées des structures comme l'indène, l'indole et le fluorène.⁴ Au cours de ces études, il a pu obtenir ce qui fut probablement le premier complexe indolye η^5 **126** en déprotonant le complexe η^6 indole **125** correspondant (Schéma 54).

Schéma 54 : Formation d'un complexe η^5 indolye d'iridium.

À partir de ces travaux, Dubois a facilité la formation d'un complexe η^1 -N indolye de palladium à l'aide d'une première coordination η^6 sur un centre métallique de ruthénium, **122**.^{3c} Cette première coordination affaiblit ainsi l'aromaticité de la structure, diminue la

⁴ White C., Thompson S. J., Maitlis P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1654.

délocalisation électronique et renforce la nucléophilie et le pouvoir coordinant de l'azote déprotoné. Plus récemment, des complexes cycliques **123** η^1 -N indolyle de lanthanides sont apparus. Leur formation est permise à l'aide d'un bras latéral en position 3.^{3d} Celui-ci se coordine de manière bidente κ^1 -NC3 sur un lithium. Enfin, le complexe **124** est particulièrement marquant de part la singularité de la coordination d'un palladium sur le carbone 2. Cet exemple soutient l'objectif de ce chapitre en mettant en évidence la faisabilité d'une cyclométallation avec l'activation de la liaison C2-H. La première étape de cette étude réside toutefois dans la fonctionnalisation de l'indole.

c. Fonctionnalisation de l'indole

Le premier essai de synthèse du pro-ligand a suivi le protocole utilisé précédemment pour **I-H** et **I-Me**. Cette méthode ne permet malheureusement pas d'obtenir le pro-ligand souhaité. Il semble alors que le *n*-butyllithium ne soit pas une base appropriée dans ce cas. La présence de l'azote influe de manière significative sur la réactivité du bicycle par rapport à l'indène.

L'indole est une plateforme importante qui se retrouve dans de nombreux composés d'origine naturelle. Par conséquent, sa fonctionnalisation présente un grand intérêt dans le domaine de la chimie thérapeutique et a fait l'objet de nombreux travaux de recherche.⁵ Il existe deux approches principales pour la fonctionnalisation de ces composés. La première consiste à utiliser des substrats fonctionnalisés lors de la synthèse même de l'indole. La seconde revient à modifier directement celui-ci. Nous allons nous concentrer sur cette deuxième approche.

La dissymétrie géométrique et électronique de la structure due à la présence de l'azote introduit la problématique de la régiosélectivité des étapes de fonctionnalisation. Le Schéma 55 représente de façon simplifiée la délocalisation de la charge suite à la déprotonation de l'azote par une base. Le coefficient de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de l'anion indolyle est principalement localisé sur le C3. La nucléophilie de l'anion est donc logiquement attribuable à cette position.^{5d}

⁵ a) Baran P. S., Maimone T. J., Richter J. M., *Nature*, **2007**, 446, 404 ; b) Tayu M., Higuchi K., Inaba M., Kawasaki T., *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 496 ; c) Zhang B., Wee A. G. H., *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 4597 ; d) Richter J. M., Whitefield B. W., Maimone T. J., Lin D. W., Pilar Castroviejo M., Baran P. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12857.

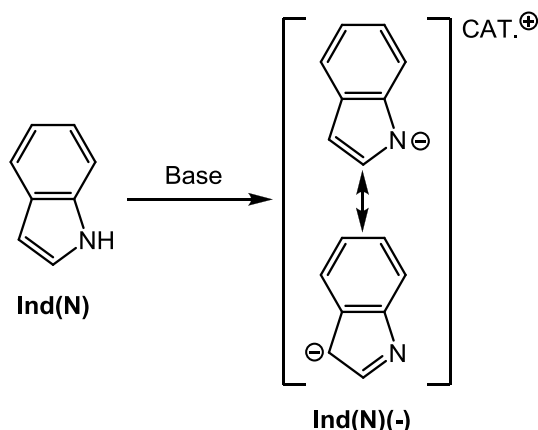


Schéma 55 : Représentation simplifiée de la délocalisation de la charge de l'anion indole.

Cependant, le contrôle orbitalaire n'est certainement pas le seul élément à prendre en compte. En effet, la régiosélectivité des réactions de **Ind(N)(-)** va également dépendre du solvant, de la base et du contre-ion utilisés. L'étude réalisée par Pyun sur le sujet est parlante.⁶ En effet, en 1972, il réalisa une étude concernant l'effet du solvant et du cation sur les réactions des dérivés organométalliques de l'indole (magnésium et alcalins) avec l'iodure de méthyle. Cette étude a mis en évidence le fait que lors de l'utilisation d'un magnésien, plus le solvant est dissociant, plus l'alkylation a lieu sur l'azote, et inversement. D'un autre côté, l'électropositivité du métal utilisé influe de manière importante sur la sélectivité d'alkylation entre l'azote et le C3. Il est donc possible de jouer avec les différents paramètres réactionnels pour diriger la sélectivité de la réaction en fonction de la molécule cible.

L'exemple du Schéma 56 montre qu'Yamada utilise un organomagnésien de manière à introduire sélectivement un groupe chiral sur le C3.⁷

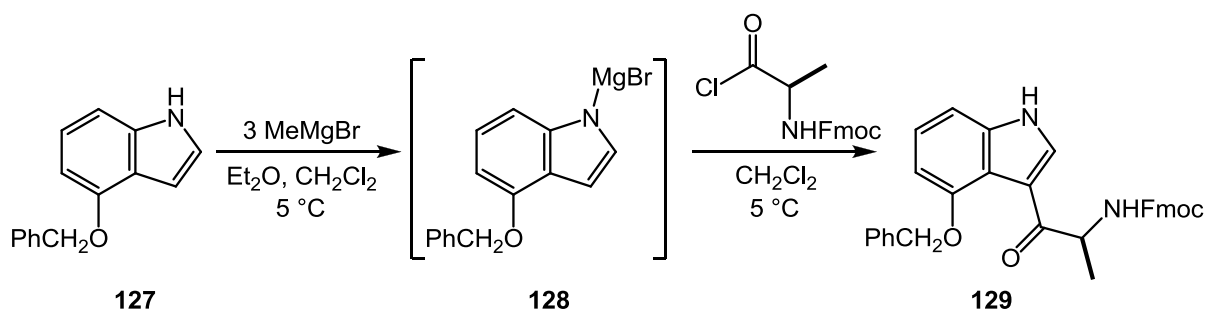


Schéma 56 : Fonctionnalisation sélective du C3 de l'indole.

⁶ Reinecke M. G., Sebastian J. F., Johnson H. W. Jr., Pyun C., *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 3066.

⁷ Ikunaka M., Kato S., Sugimori D., Yamada Y., *Organic Process Research & Development*, **2007**, 11, 73.

Cette synthèse constitue une étape de la préparation d'une molécule d'intérêt biologique dans le traitement contre l'obésité et le diabète, l'AJ-9677. Le solvant et l'halogène de l'organomagnésien ont été variés pour optimiser le rendement de la réaction. Ainsi les conditions décrites ci-avant ont montré la meilleure efficacité vis-à-vis de cette réaction en particulier.

À l'inverse, le Schéma 57 présente une réaction de fonctionnalisation de l'indole très intéressante pour notre étude, la phosphination sélective de l'azote. Dans des conditions très douces, avec l'utilisation d'une base faible de type amine, le produit **N-P** est obtenu sélectivement.⁸

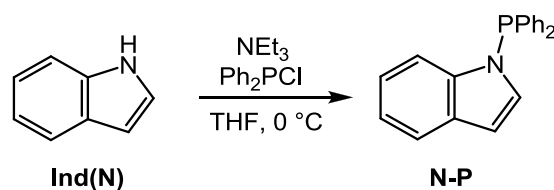


Schéma 57 : Fonctionnalisation sélective de l'indole sur l'azote.

Le composé **N-P** est caractérisé par spectroscopie RMN avec un signal à 35,6 ppm en ³¹P et l'absence du signal caractéristique de NH en ¹H (théoriquement un signal large à 7,81 ppm dans le CDCl₃). Ici, la balance entre la HO située sur le C3 et la dureté plus importante de l'azote est favorable à l'azote. L'utilisation d'une amine comme base forme une paire d'ion laissant à l'indolyne une certaine liberté de réaction avec l'électrophile. Notre objectif est de placer le même substituant PPh₂ à la fois sur le carbone 3 et l'azote. Cependant, si la première étape est la phosphination de l'azote, il apparaît difficile de déprotoner et fonctionnaliser ensuite le carbone C3. Dans un premier temps, il faudra ajouter la phosphine sur ce dernier. Pour cela, la base utilisée sera le méthylmagnésien, au vu des études de Pyun et Yamada.

2. Préparation de 1,3-bis(diphénylthiophosphinoyl)indole

Comme il a été montré précédemment, la présence de l'azote influe dramatiquement sur la réactivité du bicyclic indole par rapport à l'indène. Cela a notamment pu être mis en évidence lors de l'échec de la transposition du protocole de synthèse des pro-ligands **I-H** et **I-Me** pour

⁸ Jackstell R., Klein H., Beller M., Wiese K-D., Röttger D., *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 3871.

la préparation de **I-N**. À l'aide des études et remarques précédentes et après optimisation des conditions de réaction, le pro-ligand 1,3-bis(diphénylthiophosphinoyl)indole a pu être préparé et a été isolé avec un rendement de 64 % (Schéma 58).

La première étape consiste donc à déprotoner l'indole à l'aide du bromure de méthylmagnésium (MeMgBr). Le dégagement de méthane est alors observable par la formation de bulles dans le milieu réactionnel. Après l'ajout d'un équivalent de Ph₂PCl, le spectre RMN ³¹P montre la présence d'un mélange de deux produits dont les signaux sont deux singulets à 37,4 et -28,4 ppm d'égale intensité (probablement **N-P** et **C-P**).

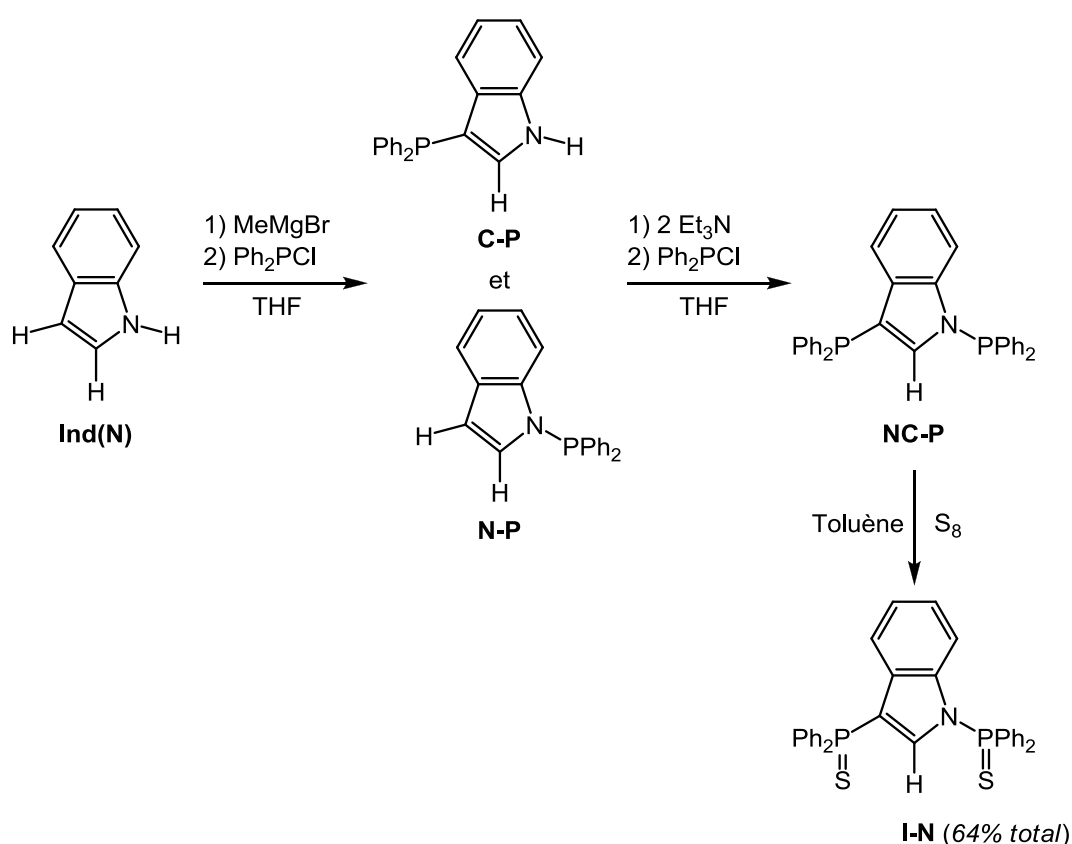


Schéma 58 : Représentation des différentes étapes de formation du pro-ligand 1,3-bis(diphénylthiophosphinoyl)indole.

La deuxième étape plus douce est inspirée de la méthode de fonctionnalisation du Schéma 57 avec l'utilisation de deux équivalents de triéthylamine suivie de l'ajout de la chlorodiphénylphosphine. Le produit diphosphoré **XI-NC** est identifié par spectroscopie RMN ³¹P avec deux singulets d'égale intensité à 38,2 et - 27,4 ppm. Ces signaux sont cohérents avec ceux obtenus pour le mélange de produits monophosphorés **XI-N/XI-C**.

La dernière étape de préparation du pro-ligand **I-N** est réalisée avec un léger excès de soufre dans du toluène. Un solide blanc est alors formé après agitation une nuit à température ambiante. Les premières observations spectroscopiques indiquent la présence majoritaire de deux singulets à 59,5 et 29,9 ppm en RMN ^{31}P . Plusieurs lavages au pentane, au toluène froid et une reprecipitation dans un mélange CH_2Cl_2 /pentane ont permis d'obtenir le pro-ligand **I-N** pur, avec un rendement de 64 %.

Le signal RMN ^{31}P du $\text{Ph}_2\text{P}=\text{S}$ sur le carbone oléfinique est observé à 29,9 ppm, très proche du phosphore analogue dans les pro-ligands **I-H** et **I-Me**, 31,3 et 31,2 ppm respectivement. La présence de l'azote dans le cycle à 5 influe donc très peu sur le déplacement chimique de ce phosphore. Le signal le plus déblindé à 59,5 ppm est attribué au phosphore situé sur l'azote, plus électronégatif. Sur le spectre RMN ^1H , le proton H2 est observé à 6,59 ppm sous forme d'un doublet dédoublé ($J = 5,4 \text{ Hz}$ et $J = 4,3 \text{ Hz}$). Le déplacement chimique de ce dernier est très similaire au H2 de **I-Me** et légèrement déblindé par rapport à **I-H** (respectivement à 6,60 et 6,42 ppm). Les déplacements chimiques caractéristiques sont représentés dans le Tableau 3 pour une meilleure comparaison. Aucun signal correspondant à un motif NH n'est observé (7,8 ppm pour Ind(N)).

$\delta(\text{ppm})$	I-N	I-H	I-Me
P1/P2	59,5 + 29,9	45,5 + 31,3	53,8 + 31,2
H2	6,59 ; dd, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 5,4 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 4,3 \text{ Hz}$	6,42 ; ddd $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 10,1 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 3,9 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2,3 \text{ Hz}$	6,60 ; dd, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 10,1 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 3,1 \text{ Hz}$
C2	138,0 ; dd $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 20,4 \text{ Hz}$ $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 4,8 \text{ Hz}$	143,5 ; m	143,5 ; dd $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8,9 \text{ Hz}$ $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 1,4 \text{ Hz}$
C3	111,4 ; dd $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 103,2 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 4,8 \text{ Hz}$	143,1-138,2 ; m	138,7 ; dd $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 84,8 \text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8,5 \text{ Hz}$

Tableau 3 : Comparaison des déplacements chimiques RMN caractéristiques des trois pro-ligands **I-H**, **I-Me** et **I-N** (déplacement chimique δ en ppm, couplage en Hertz).

L'étude du spectre RMN ^{13}C a permis d'identifier le signal correspondant au C2 comme étant un doublet dédoublé à 138,0 ppm ($J = 20,4$ et $4,8 \text{ Hz}$), lequel est plus blindé que pour **I-H** et **I-Me** (respectivement 143,5 et 151,6 ppm). La différence est encore plus notable pour le carbone C3 avec un déplacement chimique de 111,4 ppm pour **I-N** alors qu'il est d'environ

140 ppm pour **I-H** et **I-Me** (Tableau 3). Cette grande différence est probablement liée à la délocalisation du doublet non liant de l'azote qui renforce la densité électronique sur le carbone C3 et induit un fort blindage du signal RMN. Cette observation est cohérente avec les déplacements chimiques à 104,2 et 105,6 ppm des carbones équivalents C1 et C3 dans les complexes indénylidène **III-Cl** et **III-PPh₃**, lesquels présentent une densité électronique élevée de part la délocalisation de charge du ligand dianionique.

L'ensemble de ces données spectroscopiques ont ainsi permis de conclure sur la structure **I-N**.

3. Préparation de complexes indolyles de palladium

De manière à compléter la série de complexe pince SCS, l'étape suivante consiste naturellement à réaliser l'étude de complexation du nouveau pro-ligand **I-N** sur un centre de palladium(II).

a. Première série de tests de complexation

À partir du pro-ligand préparé et purifié **I-N**, les premiers essais de complexation sont réalisés dans les mêmes conditions que pour la préparation des complexes **II-Cl** et **IV-Cl**, soit avec l'utilisation du précurseur $[\text{Pd}(\text{NCPh})_2\text{Cl}_2]$ simplement en présence du pro-ligand dans le dichlorométhane. Cet essai n'est pas concluant, le palladium ne se coordine pas au ligand. L'utilisation du $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, qui présente des ligands acétates relativement labiles et basiques pouvant éventuellement favoriser l'activation C-H, ne conduit à aucune réaction. Dans les deux cas, aucun changement n'est observé en RMN ^{31}P et seul le ligand libre est observé (59,5 et 29,9 ppm).

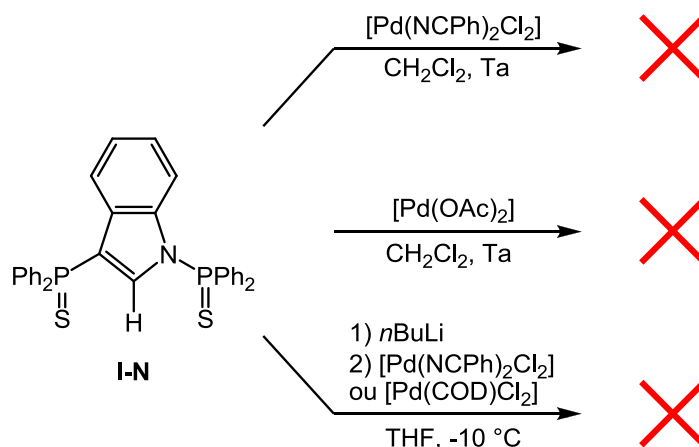


Schéma 59 : Premiers essais de préparation de complexe pince indolyle de palladium.

L'utilisation d'un léger excès de *n*-butyllithium permet "d'activer" le pro-ligand probablement par déprotonation de C2 (réaction observée *in-situ* par les signaux RMN ^{31}P : 41,8 et 30,2 ppm). Le transfert à froid et goutte à goutte de l'organolithien sur le précurseur $[\text{Pd}(\text{NCPh})_2\text{Cl}_2]$ ou $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ conduit à la formation d'un mélange complexe de produits.

Ces voies de synthèse ne sont donc pas appropriées au pro-ligand **I-N**. Celui-ci se montre ainsi moins coordinant que ses analogues **I-H** et **I-Me**. La présence de l'azote plus électronégatif abaisse probablement la densité électronique du soufre le plus proche affaiblissant alors son pouvoir coordinant.

b. Alternative de synthèse des complexes pince indolyles de palladium

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence la possibilité d'activer le centre métallique par abstraction du chlore de manière à générer l'espèce cationique et favoriser la coordination. Cette méthode a notamment permis la formation du complexe **IV-PPh₃** et a par conséquent été testée dans le cas présent. Dans un premier temps, l'utilisation d'un équivalent de sel d'argent AgBF_4 sur $[\text{Pd}(\text{NCPh})_2\text{Cl}_2]$ à l'abri de la lumière dans le CH_2Cl_2 conduit à la formation immédiate d'un précipité blanc de AgCl . Le complexe cationique de palladium est filtré et transféré sur une solution de **I-N** dans le CH_2Cl_2 (Schéma 60).

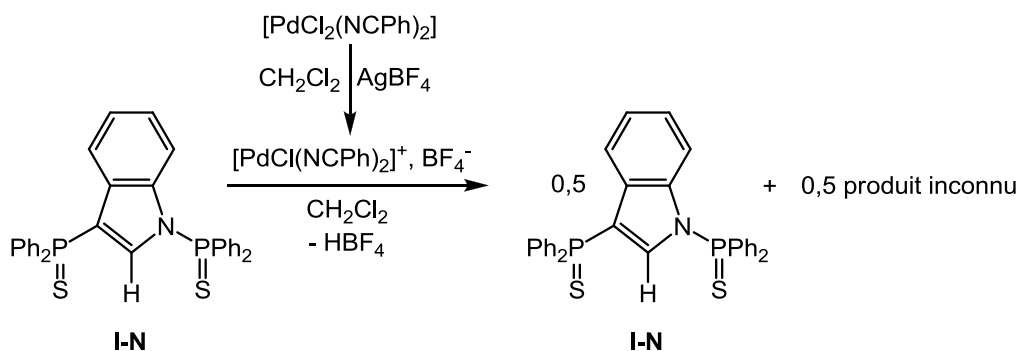


Schéma 60 : Essai de complexation par activation du précurseur de palladium.

L'analyse par spectroscopie RMN ^{31}P du brut de la réaction montre la présence de deux produits dans un rapport 1:1. Le premier produit est identifié comme étant le pro-ligand **I-N** de départ (59,5 et 29,9 ppm), alors que le deuxième est un produit inconnu avec deux singulets à 73,6 et 50,1 ppm. Ces derniers sont cohérents avec le déplacement des signaux du ligand vers les bas champs lors de la coordination des deux bras soufrés sur le palladium. C'est pourquoi, dans un premier temps, ce produit est assimilé à un nouveau complexe pince de type indolye. Malheureusement au cours du traitement de la réaction dans le but de l'isoler, celui-ci se montre relativement sensible et se dégrade pour reformer le pro-ligand de départ. Après réflexion, il est apparu possible que seul un précurseur très activé ait pu réagir avec le pro-ligand. En effet, le Schéma 61 représente l'équilibre possible en solution permettant à un fragment Pd^{2+} de se former pour réagir avec le pro-ligand **I-N**, laissant à la fin de la réaction un demi-équivalent de précurseur de palladium et un demi-équivalent de pro-ligand de départ intacts.

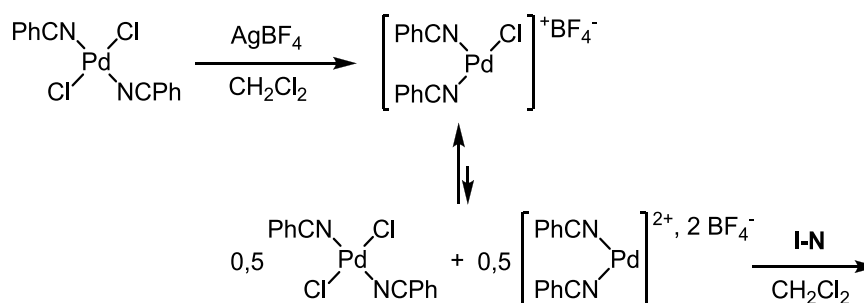


Schéma 61 : Représentation de l'équilibre permettant d'expliquer les résultats du schéma 9.

Cette méthode consistant à générer l'espèce dicationique de palladium a notamment été utilisée pour la préparation de complexes pince de palladium de type SCS ou SCP, favorisant

l'activation de la liaison C-H centrale pour des systèmes faiblement coordinants.⁹ Deux équivalents de sel d'argent ont donc été utilisés. Le changement de précurseur pour $[\text{Pd}(\text{NCMe})_2\text{Cl}_2]$ s'est justifié par la plus grande volatilité du ligand acétonitrile, favorisant la purification du complexe final (Schéma 62).

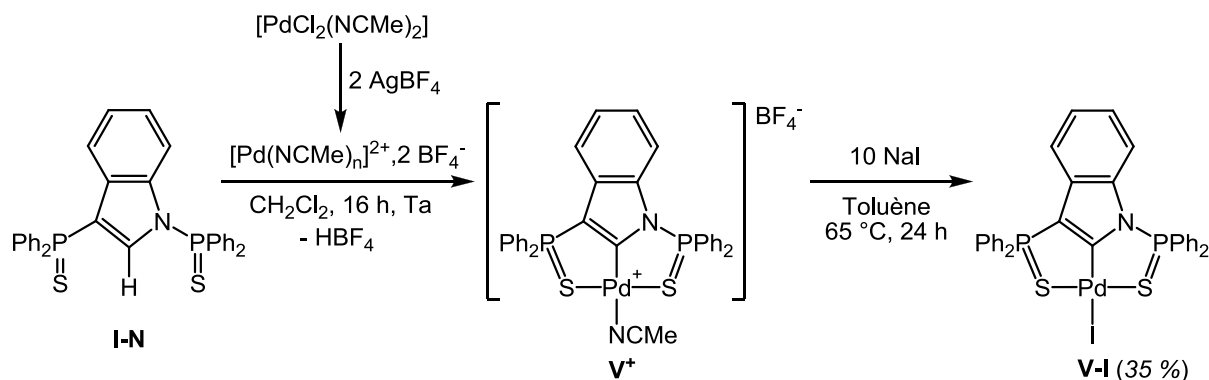


Schéma 62 : Protocole de synthèse du complexe pince indolyle de palladium **V-I**.

La double abstraction du chlore de $[\text{Pd}(\text{NCMe})_2\text{Cl}_2]$ est rapidement suivie par l'ajout d'une solution de **I-N** dans CH_2Cl_2 . Après environ 16 heures d'agitation à température ambiante, un important précipité marron clair apparaît dans le milieu. Le spectre RMN ^{31}P du surnageant montre quatre pics relativement larges d'égales intensités à 74,3, 72,6, 48,3 et 48,1 ppm. L'absence de signal à 59 et 29 ppm révèle que la totalité du pro-ligand a réagi. Les quatre pics peuvent être attribués à un complexe pince de palladium cationique, comme représenté par la structure V^+ dont la labilité du co-ligand entraîne une fluctuation de coordination/décoordination expliquant la largeur des pics et la présence de deux produits.¹⁰

Plusieurs essais ont été nécessaires pour mettre au point la deuxième étape et permettre l'halogénéation du palladium cationique. Dans un premier temps, NaI a montré les meilleurs résultats en comparaison aux sels chlorés. Après optimisation, l'utilisation d'un excès d'iodure de sodium dans le toluène à chaud a conduit à la complète conversion du complexe intermédiaire V^+ . Malheureusement, l'aspect noir de la poudre isolée suggère la formation de diiode lors du processus d'halogénéation. Une solution saturée de sulfite de sodium permet alors de réduire et d'extraire l'iode. Finalement, après les étapes de purification, le complexe **V-I**, jaune clair, est isolé avec un rendement global de 35 %. L'analyse par spectroscopie

⁹ a) Bergbreiter D. E., Osburn P. L., Liu Y.-S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9531 ; b) Aydin J., Kumar K. S., Erikson L., Szabó K. J., *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, 2585 ; c) Gagliardo M., Selander N., Mehendale N., van Koten G., Klein Gebbink R. J. M., Szabó K. J., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 4800.

¹⁰ Voir le chapitre suivant.

RMN ^{31}P fait apparaître deux singulets fins à 81,1 et 58,6 ppm. L'analyse des spectres ^1H et ^{13}C ne montre aucun proton sur le carbone C2. Ce dernier correspond en RMN J_{mod} à un signal caractéristique d'un carbone quaternaire à 177,4 ppm cohérent avec les déplacements chimiques des C2 coordonnés sur le palladium des complexes indényles précédemment décrits. L'ensemble des données spectroscopiques est donc en accord avec une structure de type pince indolyle de palladium. La structure du complexe **V-I** a ensuite été confirmée par diffraction des rayons X sur des cristaux obtenus après diffusion lente d'éther dans une solution de dichlorométhane à température ambiante (Figure 18).

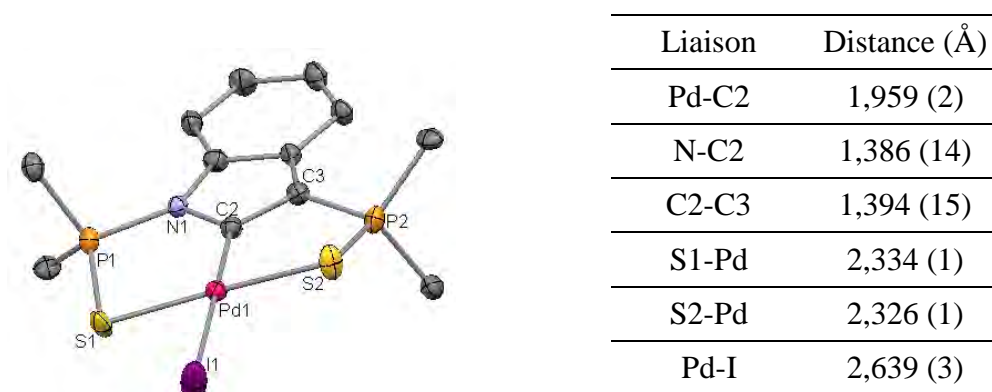


Figure 18 et Tableau 4: Structure cristallographique du complexe **V-I** et représentation des longueurs de liaisons caractéristiques.

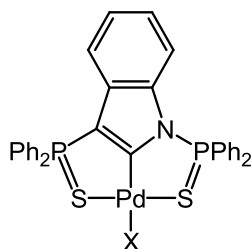
Le palladium est de géométrie plan carré et il est effectivement lié au carbone central C2. Le Tableau 4 expose les données essentielles de la structure de **V-I**. La délocalisation du doublet de l'azote implique que le ligand est parfaitement plan. Cependant la contrainte géométrique imposée par la structure pince résulte en une légère déviation de $10,2^\circ$ du plan du palladium par rapport au plan du ligand. Cette mesure d'angle est cohérente avec celle du complexe indénylidène **III-Cl** ($8,9^\circ$). En toute logique, la déviation observée pour le méthylindényle **IV-Cl** est significativement plus importante avec $18,5^\circ$ en raison de la présence du carbone tétraédrique C3. L'effet de la délocalisation électronique est également observable par la similarité des distances N1-C2 et C2-C3. Avec respectivement 1,387(2) et 1,394(2) Å, ces distances sont intermédiaires des distances de liaisons simples et doubles généralement observées.¹¹ Ces distances sont notamment plus courtes que dans le cas des liaisons C-C des complexes indénylidènes (**III-NCy**, **III-Cl** et **III-PPh₃**) qui présentent une délocalisation de charge sur le ligand et dont les distances C1-C2 et C2-C3 sont comprises entre 1,410(9) et

¹¹ Ordre de grandeur pour les distances de liaisons : $d(\text{C-C}) = 1,54 \text{ Å}$, $d(\text{C=C}) = 1,34 \text{ Å}$, $d(\text{C-N}) = 1,47 \text{ Å}$, $d(\text{C=N}) = 1,26 \text{ Å}$.

1,426(11) Å. Enfin, avec 1,959(2) Å, la longueur de la liaison Pd-C2 apparaît très similaire à celles observées pour les complexes indényles et indénylidènes (entre 1,961(5) Å pour **IV-Cl** et 1,997(9) Å pour **III-PPh₃**).

c. Variation du co-ligand halogéné et comparaison spectroscopique

A posteriori, à l'aide des conditions de réactions développées pour le complexe iodé **V-I**, des protocoles de préparation des complexes **V-Cl** et **V-Br**, chlorés et bromés, ont été mis au point (voir partie expérimentale pour le protocole de synthèse et les données spectroscopiques). Ces protocoles permettent notamment d'obtenir un rendement supérieur en s'affranchissant du traitement lié à la formation de diiode lors de la synthèse de **V-I**. Il est intéressant de comparer les données spectroscopiques de ces trois complexes.



	V-I X = I	V-Br X = Br	V-Cl X = Cl
³¹ P (δppm)	81,1 + 58,6	76,6 + 53,5	74,1 + 50,6
¹³ C (δppm) C2	177,4	171,1	167,4

Tableau 5 : Comparaison spectroscopique des complexes indolyles **V-I**, **V-Br** et **V-Cl** avec les co-ligands Iode, Brome et Chlore.

L'influence du co-ligand halogéné est bien marquée dans le tableau ci-dessus. L'effet électronique sur le complexe est relativement important et se traduit par un blindage significatif des signaux RMN caractéristiques du ligand pince en montant dans la classification. Cet effet est probablement une cause du caractère π -donneur de l'halogène dont la tendance suit l'ordre suivant : F > Cl > Br > I.¹² De plus, ces observations sont cohérentes

¹² Fagnou K., Lautens M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 26.

avec les données spectroscopiques d'une série de complexes pince POCOP de nickel préparée par Zargarian en 2007.¹³

d. Variation de la nature du co-ligand du complexe pince indolyle

Dans le chapitre précédent, il a été montré que dans les complexes indényles et indénylidènes, le co-ligand halogéné peut facilement être remplacé par une phosphine. Suite aux observations expérimentales précédentes, une méthode simple peut alors être mise en place pour la préparation d'un complexe PPh₃ de palladium. Ainsi, le complexe **V-PPh₃** a été préparé en remplaçant l'iodure de sodium du protocole présenté sur le Schéma 62 par un équivalent de PPh₃ (Schéma 63).

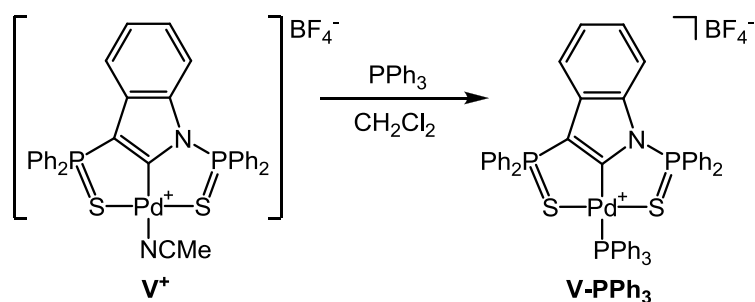


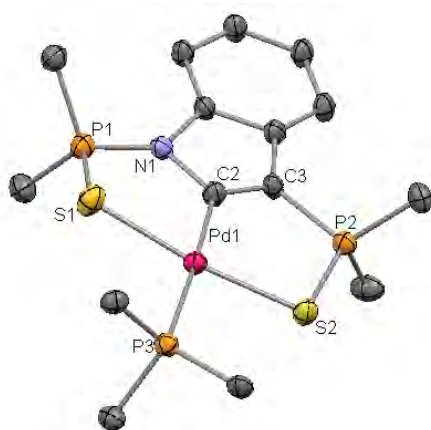
Schéma 63 : Préparation du complexe PPh₃ de palladium **V-PPh₃**.

La spectroscopie RMN ³¹P du brut de la réaction indique la conversion complète en un nouveau produit présentant trois signaux distincts. Un pseudo-triplet à 18,3 ppm ($J = 41,5$ Hz) correspond alors à la triphénylphosphine complexée, et deux doublets à 75,2 et 52,9 ppm ($J = 41,5$ et 41,3 Hz) sont attribués au ligand indolyle. Le déplacement chimique du ligand PPh₃ et les constantes de couplage sont cohérentes avec les complexes **III-PPh₃**, **II-PPh₃** et **IV-PPh₃** du chapitre 2.¹⁴ Naturellement, les spectres RMN ¹H et ¹³C montrent l'absence de proton sur le carbone C2. Ce dernier est identifié par un doublet dédoublé dédoublé (ddd) à 177,1 ppm ($J = 144,8, 46,4$ et 21,6 Hz), caractéristique d'un C2 coordonné au palladium en *trans* de PPh₃. Ces données sont en accord avec la structure pince de palladium **V-PPh₃**.

¹³ Pour la comparaison des données avec des complexes pince de nickel Cl, Br et I, voir : Pandarus V., Zargarian D., *Organometallics*, **2007**, 26, 4321.

¹⁴ ³¹P δ (ppm)+ J (Hz) des ligands PPh₃ : 17,6 (50,5 Hz) pour **III-PPh₃**, 18,3 (47,7 et 30,4 Hz) pour **II-PPh₃** et 18,9 (47,7 et 30,4 Hz) pour **IV-PPh₃**.

Des cristaux ont ensuite été obtenus dans une solution de CH_2Cl_2 à saturation. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la structure décrite grâce aux observations spectroscopiques précédentes.



Liaison	Distance (Å)
Pd-C2	2,005(3)
N-C2	1,431 (2)
C2-C3	1,340 (3)
S1-Pd	2,333 (9)
S2-Pd	2,323 (8)
Pd-PPh3	2,359 (8)

Figure 19 et Tableau 6 : Structure cristallographique du complexe **V-PPh₃** et représentation des longueurs de liaisons caractéristiques.

Comme pour **V-I**, le palladium, de géométrie plan-carré, est coordonné aux soufres et au C2. Son plan de coordination dévie de $10,4^\circ$ par rapport au plan du ligand pince. En revanche, la présence d'un palladium formellement cationique induit ici certaines différences notables. Ainsi, pour le complexe **V-PPh₃**, les distances des liaisons N1-C2 et C2-C3 sont différentes avec respectivement 1,431(2) et 1,340(3) Å (distances quasi-identiques pour **V-I**), ce qui indique une légère baisse de la délocalisation électronique sur le ligand.¹⁵ Les distances N1-P1 et C3-P2, identiques dans le cas de la structure **V-I** (1,727(1) et 1,721(1) Å), sont ici relativement différentes avec respectivement 1,653(2) et 1,772(2) Å, ce qui dénote également la baisse de délocalisation électronique sur le ligand. En contrepartie, les distances des liaisons S1-Pd et S2-Pd sont identiques, ce qui permet d'envisager que l'influence de la délocalisation sur le ligand ne se répercute pas nécessairement sur le complexe de palladium. La légère augmentation de la distance Pd-C2 est plus surprenante et laisse penser que les différences observées entre **V-I** et **V-PPh₃** sont certainement plus complexes que le simple fait du palladium cationique.

¹⁵ Avec 1,431(2) Å la liaison N1-C2 est plus proche d'une longueur classique de liaison simple N-C que dans le cas du complexe **V-I** (1,386(14) Å). De même pour C2-C3, qui est plus proche d'une longueur de liaison double C=C avec 1,340(3) Å que pour **V-I** (1,394(15) Å).

4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté la synthèse d'un nouveau pro-ligand **I-N** et des nouveaux complexes pince de palladium de type indolye correspondants. Nous avons également pu faire varier le co-ligand pour obtenir une série de complexes halogénés. Cela nous a alors permis d'observer l'effet de chaque halogène sur les signaux caractéristiques du ligand indolye, en spectroscopie RMN. Pour finir, comme pour les complexes indényles et indénylidènes du chapitre 2, nous avons pu préparer le complexe cationique indolye triphényl phosphine de palladium. Au vu des propriétés structurales des complexes **V-I** et **V-PPh₃** observée par diffraction des rayons X, le complexe dissymétrique indolye est plan et possède une délocalisation électronique sur le cycle à 5 de l'indole. Cette caractéristique nous permet de penser que ce dernier pourrait avoir une réactivité similaire au complexe indénylidène **III-Cl**.

B. Réactivité du système indolye

Suite aux premiers travaux décrits dans le chapitre 2, des études théoriques et expérimentales concernant la réactivité du système indénylidène ont été réalisées au sein de l'équipe par Noel Nebra. Dans un premier temps, nous verrons que ces études ont permis de mettre en évidence que la délocalisation de la deuxième charge négative du ligand indénylidène donne au ligand pince un caractère non-innocent original. Cette coopérativité métal-ligand permet alors une réactivité vis-à-vis des électrophiles organiques mais également métalliques avec la formation de complexes bimétalliques. Le complexe indolye possédant également une délocalisation électronique sur sa structure, nous sommes en droit d'attendre un comportement semblable. Dans un second temps, nous étudierons alors le potentiel non-innocent du système indolye de palladium.

1. Résultats préliminaires du complexe indénylidène

a. Études théoriques et mise en évidence du caractère non-innocent

i. Calculs DFT

Les calculs théoriques discutés au chapitre 2 ont révélé le fait que la liaison entre le carbone C2 et le palladium est forte avec un caractère simple. Ces calculs montrent également une délocalisation π importante sur le squelette Cp de l'indénylidène avec une densité électronique centrée notamment sur les carbones C1-C2-C3.¹⁶

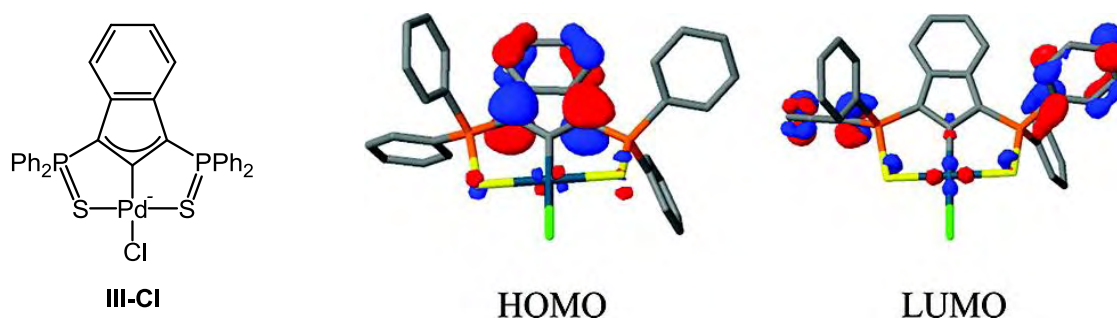


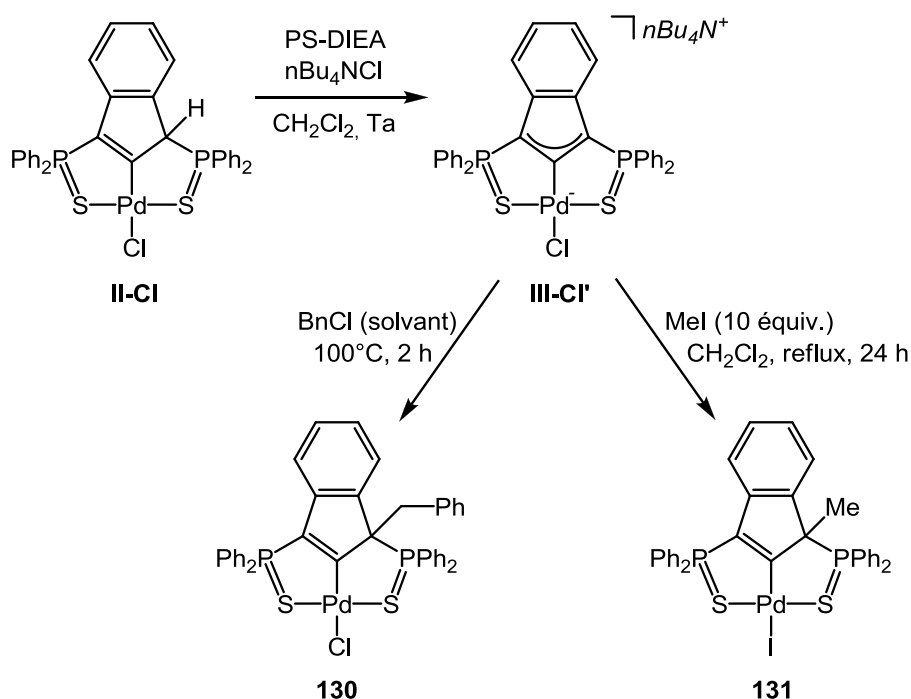
Figure 20 : Représentation des orbitales frontières du complexe chloropalladate **III-Cl**.

La représentation de la HO sur la Figure 20 localise clairement la densité électronique sur les carbones C1 et C3. Une réactivité particulière vis-à-vis d'électrophiles est alors attendue sur ces positions à caractères nucléophiles.

ii. Mise en évidence du caractère non-innocent

Différentes réactions avec des électrophiles ont ainsi été réalisées.^{16b} L'utilisation du cation tétrabutylammonium comme contre-ion ici se justifie par le risque d'interférence du cation diisopropyléthylammonium du complexe **III-Cl** lors de la réaction.

¹⁶ a) Oulié P., Nebra N., Saffon N., Maron L., Martin-Vaca B., Bourissou D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3493 ; b) Oulié P., Nebra N., Ladeira S., Martin-Vaca B., Bourissou D., *Organometallics*, **2011**, 30, 6416.

Schéma 64 : Exemples de réaction du chloropalladate **III-Cl'** avec des électrophiles.

En présence d'électrophiles organiques, le système indénylidène montre effectivement un caractère non-innocent. Le bilan des réactions avec MeI et BnCl se traduit alors par l'alkylation sélective du ligand en position 1. La dissymétrisation du complexe observée par spectroscopie RMN ^{31}P et confortée par l'observation d'un carbone tétraédrique sp^3 pour C1 en RMN ^{13}C traduit l'apparition des complexes **130** et **131**.¹⁷

b. Complexes bimétalliques et interactions métal-métal

Au-delà de la mise en évidence du caractère non-innocent de la plateforme indénylidène lors de réactions avec des électrophiles organiques, une réactivité a été observée vis-à-vis d'électrophiles métalliques. En effet, en présence d'un fragment métallique d^8 de type palladium, iridium ou rhodium dans le milieu, le ligand peut alors supporter la coordination des deux métaux et favorise une interaction $\text{d}^8 \dots \text{d}^8$ originale avec des systèmes métalliques quasi-perpendiculaires.¹⁸ Le Schéma 65 représente la synthèse des complexes homo et hétéro-bimétalliques Pd-Pd et Pd-Ir. L'analyse par spectroscopie RMN ^{31}P après une nuit d'agitation à température ambiante a montré la disparition du singulet caractéristique de

¹⁷ RMN ^{31}P : **III-Cl'** : 44,5 ppm, **130** : 59,0 et 50,7 ppm, **131** : 63,7 et 60,1 ppm.

¹⁸ a) Nebra N., Saffon N., Maron L., Martin-Vaca B., Bourissou D., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 6378 ; b) Nebra N., Ladeira S., Maron L., Martin-Vaca B., Bourissou D., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 8474.

quasi-perpendiculaires (88° pour **132** et 96° pour **133**), alors que ce type d'interaction $d^8 \dots d^8$ est généralement retrouvé dans des systèmes parallèles.²¹

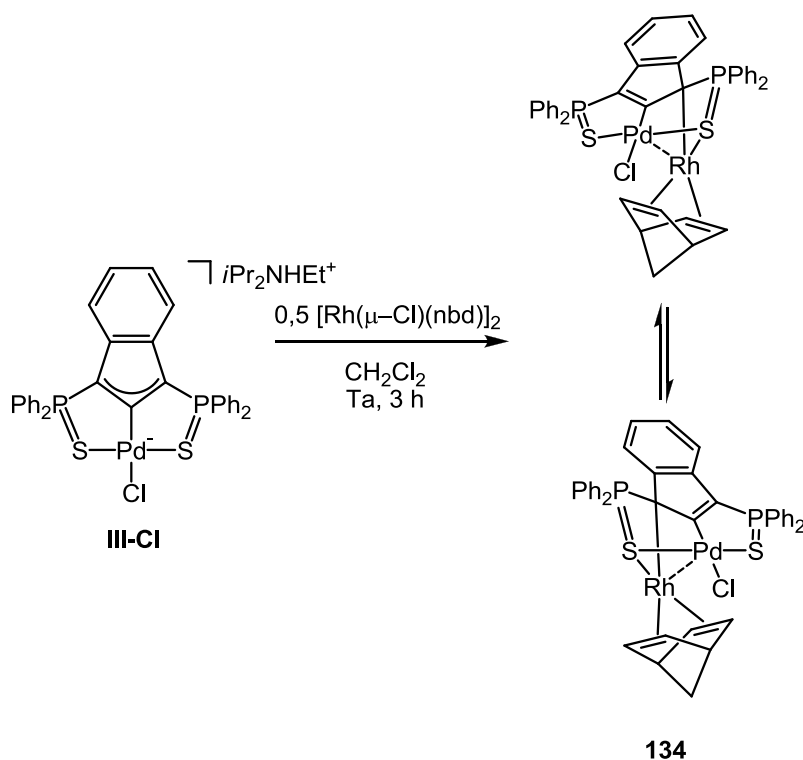


Schéma 66 : Synthèse d'un complexe hétéro-bimétallique Pd–Rh présentant une évidente fluxionalité.

L'utilisation d'un équivalent de complexe de rhodium (I) a conduit à une étude particulière (Schéma 66).^{18b} En effet, après 3 heures d'agitation du milieu réactionnel, une réaction est visible par la disparition du pic fin à 41,7 ppm en spectroscopie RMN ^{31}P au profit d'un signal très large à environ 45 ppm (largeur à mi-hauteur de 530 Hz). La présence d'un seul signal très large à la place de deux signaux pour les deux phosphores inéquivalents permet d'envisager la possibilité d'un système fluxionnel. Une étude RMN à température variable a alors permis de mettre en évidence le phénomène.

²¹ a) Xia B.-H., Che C.-M., Zhou Z.-Y., *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3055 ; b) Bercaw J. E., Durell A. C., Green J. C., Hazari N., Labinger J. A., Winkler J. R., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1801 ; c) Aullon G., Alvarez S., *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 54.

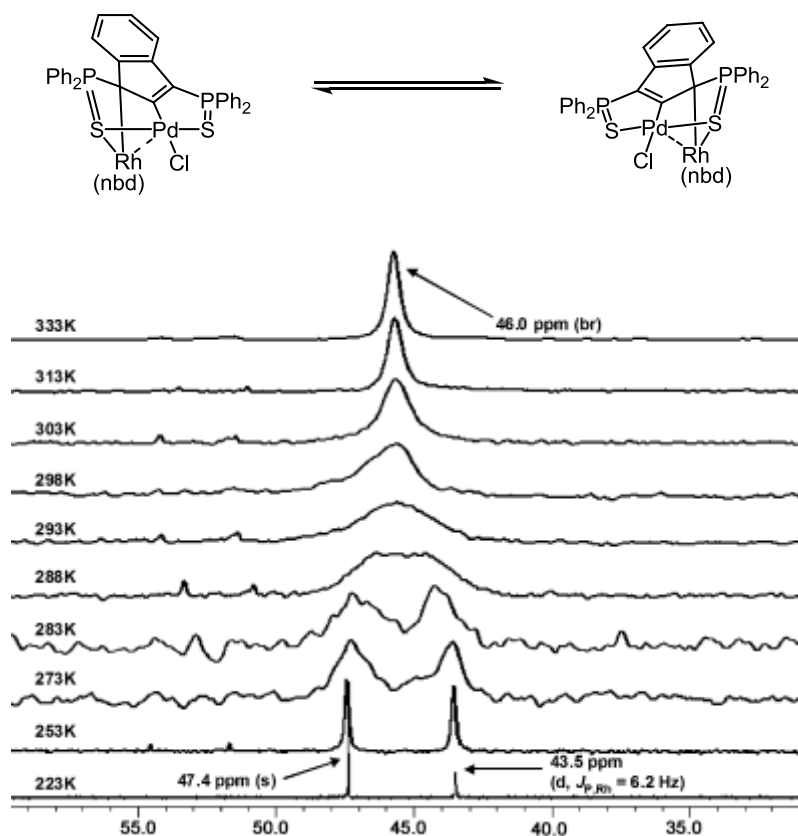
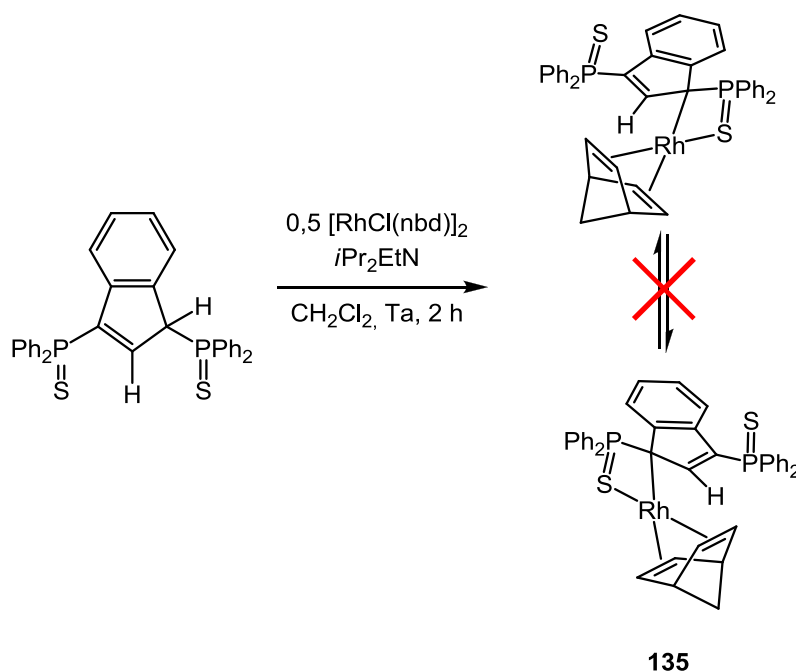


Figure 21 : Superposition de spectres ^{31}P du complexe hétéro-bimétallique **134** à différentes températures.

Le spectre ^{31}P réalisé à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet d'observer deux pics clairement résolus à 47,4 et 43,5 ppm pour les deux bras alors inéquivalents (Figure 21). Le deuxième signal présente un couplage P-Rh de 6,2 Hz et est donc attribué au P=S coordonné au rhodium. L'abaissement de la température bloque l'équilibre de transfert du rhodium du C1 au C3, et les complexes bimétalliques sont alors énantiomères et ne peuvent pas être distingués par spectroscopie RMN (Figure 21). L'énergie d'activation n'étant pas élevée, le pic très large à température ambiante, s'affine progressivement lorsque la température est augmentée pour obtenir un pic relativement bien résolu à 46,0 ppm à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cet effet, pouvant être assimilé à la symétrisation de la structure correspond en fait à l'augmentation de la fréquence de transfert du rhodium du C1 au C3, alors observée par un signal moyen des deux extrêmes en spectroscopie RMN. Par la suite, la synthèse du complexe 1-indényle de rhodium **135** a été réalisée (Schéma 67).

Schéma 67 : Synthèse du complexe 1-indényle de Rh(I) **135**.

L'augmentation de la température jusqu'à 85 °C d'une solution de **135** dans le chlorobenzène, ne montre aucun signe de coalescence et confirme que la présence du palladium est indispensable au transfert du rhodium d'un côté à l'autre de la structure.

L'analyse de la structure **134** par diffraction des rayons X conduit aux mêmes observations que pour les complexes bimétalliques **132** et **133** précédents. Ainsi la distance Pd-Rh est significative d'une interaction effective et la coordination du rhodium sur deux points du ligand pince (C1 et S1) permet l'approche des métaux quasi-perpendiculairement par rapport à leur plan de coordination (85,9°).²²

c. Analogie et perspectives de réactivité

Les études de réactivité réalisées au sein de l'équipe, et présentées ci-dessus, montrent un caractère non-innocent du système pince indénylidène de palladium. La forte délocalisation électronique sur le cycle à 5 de la plateforme indène du chloropalladate **III-Cl** induit notamment la coordination d'un deuxième centre métallique. Au regard des propriétés structurales des complexes indolyles, il est légitime de se poser la question quant à la disponibilité du doublet de l'azote et ce malgré sa participation au système conjugué aromatique. Les essais de réactions vis-à-vis d'électrophiles organiques se sont avérés

²² Pd-Rh : $\Sigma(\text{rayons covalents}) = 2,81 \text{ \AA} < d(\text{mesurée}) = 2,9374(4) \text{ \AA} < \Sigma(\text{rayons de Van der Waals}) = 3,61 \text{ \AA}$.

infructueux. La possibilité d'obtenir des complexes bimétalliques analogues aux complexes précédents reste toutefois envisageable. La dissymétrie structurale liée à la présence de l'azote permettrait alors de différencier les 2 formes possibles, à savoir avec le fragment métallique sur l'azote ou le carbone C3.

2. *Synthèse de composés bimétalliques indolyles*

a. Etude théorique

Avant de réaliser les expériences, des études théoriques d'optimisation de structures bimétalliques indolyles ont été réalisées avec le fragment $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ par Laurent Maron au sein du LPCNO (INSA de Toulouse). Deux structures ont alors pu être optimisées, la première avec l'indolyne coordonné au rhodium par l'azote et la deuxième par le carbone C3. Comme cela pouvait être envisagé, il existe un écart énergétique entre ces deux structures et le complexe hétéro-bimétallique Rh-C semble être le plus stable (Figure 22).

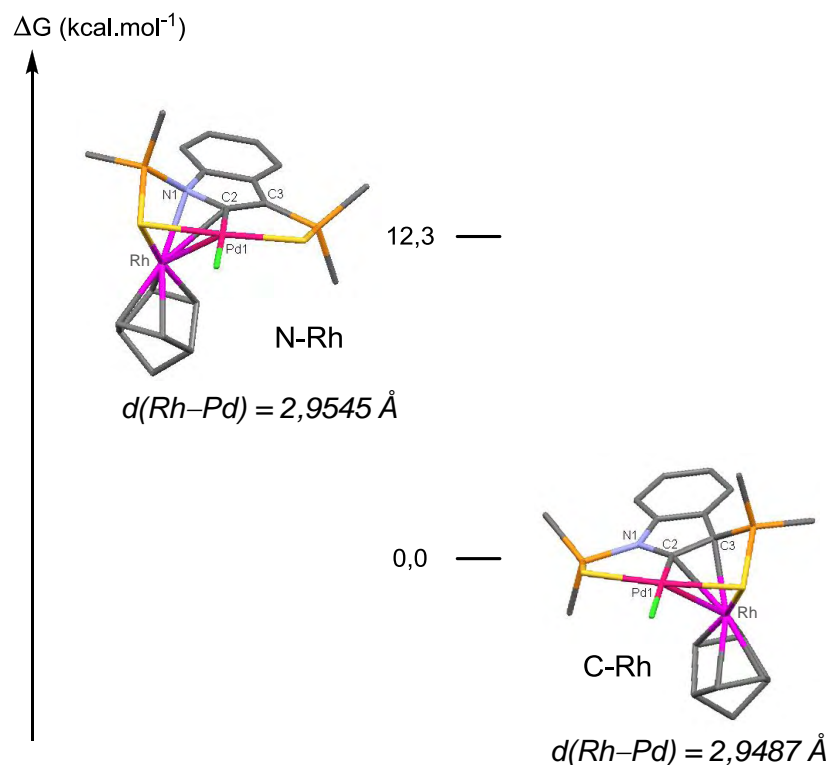


Figure 22 : Calculs théoriques des niveaux d'énergies des structures hétéro-bimétalliques potentielles Indolyne-Pd-Rh.

La différence d'énergie déterminée par calculs donne la structure C-Rh plus stable de 12,3 kcal.mol⁻¹ que la structure N-Rh. De la même manière que les structures cristallographiques obtenues avec l'indénylidène, le plan de coordination du rhodium est quasi-perpendiculaire au plan carré du palladium.²³ Les distances Pd-Rh des structures optimisées sont cohérentes avec celles mesurées expérimentalement pour **134**.²⁴ Ces données confortent alors la faisabilité expérimentale de ces complexes bimétalliques. N'ayant cependant pas de donnée concernant l'énergie d'activation nécessaire pour que le rhodium puisse migrer du carbone à l'azote, il est impossible d'anticiper l'éventuelle fluxionnalité d'un tel système bimétallique. En revanche, dans la situation où le rhodium ne subirait pas de transfert, la différence énergétique permettrait de distinguer les deux isomères.

b. Tentatives de synthèse de complexes bimétalliques indolyles

i. Complexes Pd-Rh

Les études théoriques préalablement réalisées amènent à penser que la réaction entre un fragment électrophile de rhodium et un complexe indolye de palladium conduirait à la formation d'un complexe hétéro-bimétallique d⁸...d⁸. La participation de la plateforme indole pourrait alors être en faveur de la création d'une liaison C3-Rh préférentiellement à une liaison N-Rh.

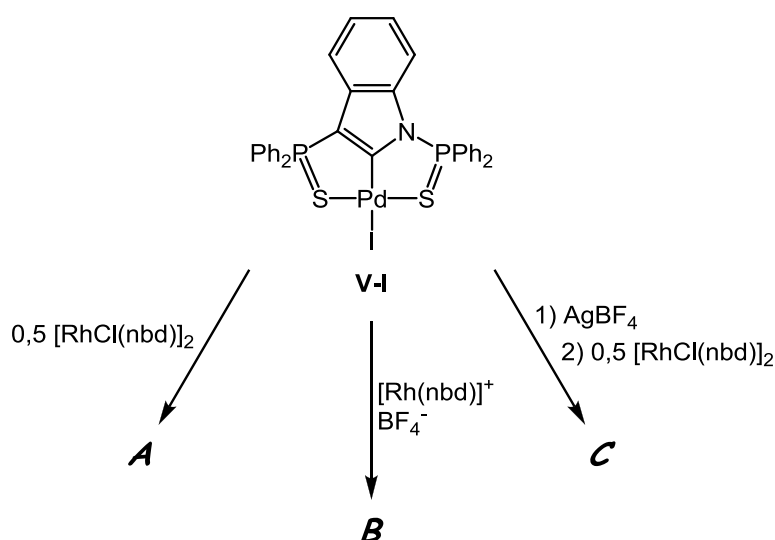


Schéma 68 : Essais de préparation de complexe bimétallique Pd-Rh avec la plateforme indolye.

²³ 89,4° pour N-Rh et 86,9° pour C-Rh.

²⁴ Rh-Pd : d(calculée) = 2,9487 Å pour N-Rh, 2,9545 Å pour C-Rh et d(mesurée) 2,9374(4) Å pour **134**.

Dans un premier temps, des conditions expérimentales similaires aux synthèses du complexe Pd–Rh **134** ont été adaptées à cette étude (**A**, Schéma 68). La mise en présence du $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ et du $[(\text{indolyle})\text{PdI}]$ (**V-I**) dans du dichlorométhane conduit alors à un mélange de deux produits. L'analyse du milieu réactionnel par spectroscopie RMN ^{31}P révèle la présence d'un mélange de $[(\text{indolyle})\text{PdI}]$ (**V-I**) et très certainement le $[(\text{indolyle})\text{PdCl}]$ (**V-Cl**) dans un ratio 60/40. Cette observation résulte vraisemblablement d'un équilibre d'échange de ligand iodure/chlorure entre le palladium et le rhodium. L'ajout d'un deuxième équivalent de rhodium inverse le ratio **V-I/V-Cl** à 40/60 et conforte l'hypothèse d'un équilibre d'échange d'halogène I/Cl.²⁵

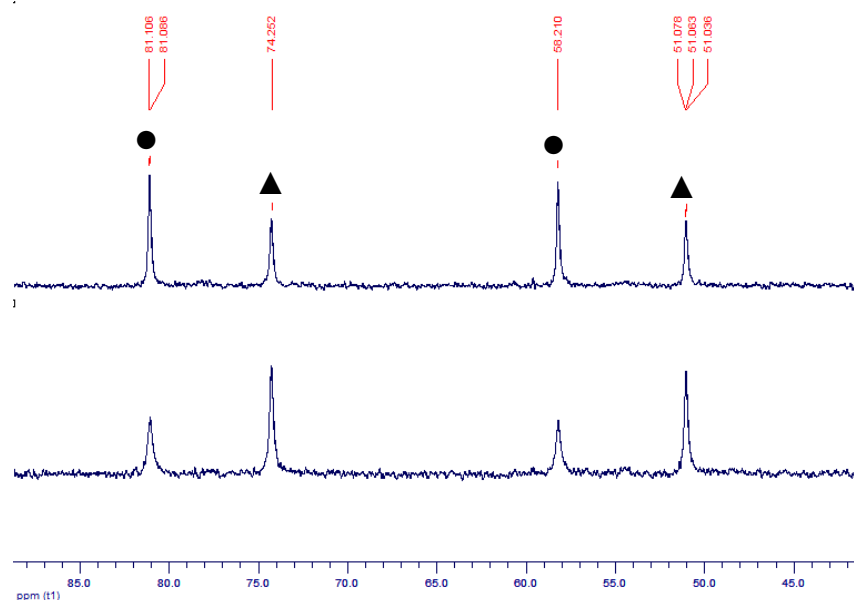


Figure 23 : Superposition des spectres RMN ^{31}P après ajout d'un équivalent de rhodium (en haut) puis après ajout d'un deuxième équivalent de rhodium (en bas), avec l'observation de l'inversion des ratios entre **V-I** (●) et **V-Cl** (▲).

Suite à cette observation, deux stratégies alternatives ont été envisagées. La première a consisté à générer le rhodium cationique par l'abstraction du chlore à l'aide d'un sel d'argent (**B**). Cette méthode a conduit à une réaction évidente entre les deux espèces métalliques observée par la disparition des signaux correspondant à **V-I** en spectroscopie RMN ^{31}P . Seulement de très larges signaux se distinguent de la ligne de base aux alentours de 70-75 et 45-50 ppm. La largeur des pics suggère un système fluxionnel de la même nature que lors de

²⁵ Note : le protocole de synthèse du complexe indolyle chloré **V-Cl** n'avait alors pas été mis au point au moment des essais de formation des complexes bimétalliques indolyes.

l'utilisation de l'indénylidène. L'analyse RMN effectuée à -60 °C permet alors d'affiner les pics mais laisse apparaître quatre différents produits avec huit singulets d'égales intensités.²⁶ Un couplage P-Rh du même ordre de grandeur que pour le complexe **134** (env. 6 Hz) n'a pas été observé. Cependant, étant donné l'ordre de grandeur, l'absence de ce couplage n'est pas révélatrice de l'absence de coordination. Il est donc impossible de conclure quant au résultat de cette expérience par le seul biais de l'analyse RMN.

Malheureusement aucun essai de cristallisation des composés obtenus dans le cadre de la méthode **B** n'a été fructueux.

La dernière voie testée a consisté à générer le palladium cationique à partir du complexe **V-I** par arrachement de l'halogène à l'aide d'un sel d'argent (**C**, Schéma 68), puis de l'ajouter au complexe de rhodium en solution. L'analyse RMN ³¹P a révélé la présence d'un mélange complexe de signaux qu'il a été impossible de purifier.

ii. Complexes Pd-M (M ≠ Rh)

Précédemment, il a été montré que le complexe bimétallique indénylidène est bien moins fluxionnel dans le cas de l'iridium et du palladium que du rhodium. C'est pourquoi, suite aux difficultés rencontrées avec la synthèse de complexes bimétalliques indolyles Pd-Rh, différents métaux ont été testés dont l'iridium (I), le palladium (II) et le platine (II). Le Schéma 69 résume les voies empruntées pour chacun des métaux testés.

²⁶ Déplacements chimiques des huit pics observées en spectroscopie RMN ³¹P à -60°C : 78,3 ; 75,6 ; 74,2 ; 71,2 ; 55,6 ; 49,7 ; 48,9 ; 48,2.

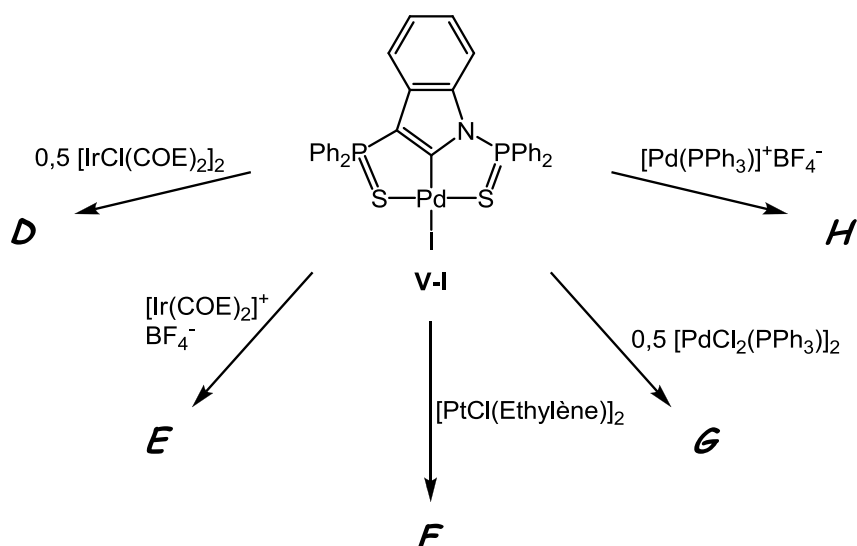


Schéma 69 : Essais de préparation de complexes bimétallique Pd-M avec la plateforme indolyle (M = Ir, Pt, Pd).

De la même manière qu'avec le rhodium, l'utilisation des précurseurs neutres d'iridium et de palladium (**D** et **G** du Schéma 69) conduit à un équilibre d'échange de ligand halogénure I/Cl. L'utilisation du précurseur de platine neutre (**F**) conduit à un mélange complexe de produits dont les signaux en spectroscopie RMN ^{31}P sont larges à température ambiante et s'affinent légèrement en abaissant la température à -60°C . L'abstraction du chlore du précurseur $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)]_2$ (**H**) conduit au mélange des produits **V-PPh₃** et **V⁺** clairement identifiés par spectroscopie RMN ^{31}P . Ceci est cohérent avec l'hypothèse sur les processus d'échange de ligands évoquée auparavant. Enfin, l'abstraction du chlore du précurseur $[\text{IrCl}(\text{COE})_2]_2$ suivi de l'ajout de **V-I** (**E**) conduit à un nouveau produit identifié par analyse RMN ^{31}P avec deux pics fins à 77,8 et 54,7. Malheureusement, l'ensemble des données de spectroscopies RMN n'a pas permis d'identifier la structure exacte de ce nouveau complexe, et les nombreux essais de cristallisation n'ont pas connu de réussite.

iii. Conclusion sur les essais de synthèse de complexes bimétalliques sur la base du complexe indolyle de palladium

Malgré les résultats de calculs théoriques encourageants, les études expérimentales n'ont pu mettre en évidence la possibilité de la coordination d'un deuxième centre métallique sur la plateforme indolyle de palladium. Les résultats de l'utilisation des centres cationiques Rh^+ et Ir^+ avec le complexe **V-I** étaient prometteurs, mais l'analyse par spectroscopie RMN n'a pas permis d'identifier les produits obtenus. L'obtention de cristaux est un élément primordial de cette chimie pour la détermination des structures. Il est possible de penser que plus de

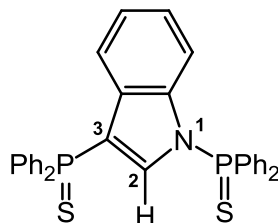
persévérance aurait pu être payante de ce point de vue. Ceci-dit, cette persévérance implique l'utilisation de divers précurseurs du type rhodium (I) ou iridium (I), et des coûts rapidement élevés, sans oublier la consommation de temps, pour des résultats trop incertains. Il est tout de même possible de conclure sur le fait que la plateforme ne s'avère pas être un bon nucléophile et ne facilite pas la coordination d'un second métal tout comme elle ne permet pas l'attaque d'électrophiles organiques. La différence de charge et d'électronégativité entre l'indolyle et l'indénylidène se montre donc déterminante pour la réactivité du complexe malgré le point commun concernant la délocalisation électronique sur la structure. La charge négative de l'indénylidène est probablement l'élément le plus important dans ce cas.

C. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter un nouveau modèle de complexe pince N,3-bis(thiophosphinoyl)indolyle de palladium. La préparation d'une série de complexes halogénés a montré l'influence du ligand halogène sur le complexe et le ligand pince. Puis, de la même manière que pour les complexes indényles et indénylidènes, le co-ligand PPh_3 a été utilisé pour former le complexe **V-PPh₃**. Les études structurales ont également confirmé la délocalisation du doublet non-liant de l'azote sur le ligand pince indolyle. Par contre, cette similarité avec le système indénylidène n'a pas été retrouvée lors des essais de réactivité. Ainsi, contrairement au ligand carboné, nous n'avons pas pu mettre en évidence le caractère non-innocent potentiel du système indolyle.

Possédant désormais une famille de complexe pince de palladium, il serait intéressant de pouvoir observer et comparer l'influence de chaque plateforme sur les propriétés structurales et électroniques des complexes de palladium. Ce sera alors l'objectif du dernier chapitre. L'influence *trans* des ligands pourra être comparée à l'aide des données cristallographiques et spectroscopiques des complexes PPh_3 . Puis l'utilisation du monoxyde de carbone permettra de comparer les propriétés électroniques. Nous essaierons ensuite d'illustrer ces résultats en comparant l'activité catalytique de chaque système indényle, indolyle et indénylidène lors de réactions de couplage N-C et C-C.

Partie expérimentale

N-3-bis(thiophosphinoyl)Indole : **I-N**

Indole (2.5 g, 21.3 mmol) was dissolved in dry THF (30 mL) and CH_3MgBr (7.11 mL, 3M in Et_2O) was added dropwise at room temperature. Then, chlorodiphenylphosphine (3.94 mL, 21.32 mmol) was added dropwise at rt. A white precipitate was formed. After stirring overnight, triethylamine (6 mL, 43.2 mmol, 2 eq.) was added to the mixture and after 2 h, chlorodiphenylphosphine (3.94 mL, 21.32 mmol) was added dropwise over 1 h. An important white precipitate was formed. This white solid was eliminated by filtration and the diphosphine product was extracted with 3 x 20 mL of THF. The solvent was then evaporated and toluene (60 mL) was added before addition of excess of S_8 (1.4 g, 43.7 mmol). The proligand was precipitate with addition of pentane (100 mL) and isolated by filtration under air. The solid was washed with cold toluene (100 mL) and pentane (200 mL). Then it was purified by precipitation in CH_2Cl_2 /Pentane (100 mL/400 mL). (7.5 g, 64 % yield).

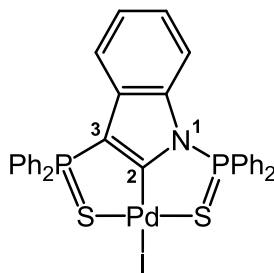
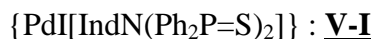
Mp : 231–234 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 59.5 (s, P_1), 29.9 (s, P_2).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 7.81–7.71 (m, 8H, PhP), 7.61–7.58 (m, 2H, PhP and benzo H_5), 7.56–7.53 (m, 2H, PhP and benzo H_8), 7.50–7.71 (m, 6H, PhP), 7.42–7.36 (m, 4H, PhP), 7.16–7.10 (m, 2H, benzo $\text{H}_{7/6}$), 6.59 (dd, $J(\text{P},\text{H}) = 5.4 \text{ Hz}$, 4.3 Hz, 1H, H_2).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 139.6 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 10.4 \text{ Hz}$, 3.5 Hz, $\text{C}_{4/9}$), 138.0 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 20.4 \text{ Hz}$, 4.8 Hz, C_2), 133.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.1 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 132.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 88.4 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 132.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.8 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 131.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.3 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 131.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 131.1 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 9.3 \text{ Hz}$, 5.6 Hz, $\text{C}_{4/9}$), 130.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 102.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 129.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.8 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 128.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.8 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 124.1 ($\text{C}_{7/6}$), 123.1 ($\text{C}_{7/6}$), 122.2 (C_5), 115.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 1.6 \text{ Hz}$, C_8), 111.4 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 103.2 \text{ Hz}$, 4.8 Hz, C_3).

HRMS : calcd for $[\text{M}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{NP}_2\text{S}_2$: 549.0904; found : 549.0914.



Dry CH_2Cl_2 (7 mL) was added to a mixture of $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (94 mg, 0.36 mmol) and AgBF_4 (141 mg, 0.72 mmol). After 5 min in the dark, a solution of N-3-bis(thiophosphinoyl)Indole **I-N** (200 mg, 0.36 mmol) in dry CH_2Cl_2 (10 mL) was added. The reaction mixture was then stirred overnight at rt. The white-brown precipitate was eliminated by filtration. Then, solvents were evaporated and toluene (25 mL) and NaI (550 mg, 3.6 mmol) were added. The suspension was heated at 60 °C for 48 h. A yellow-brown precipitate appeared. Pentane (40 mL) was added in order to precipitate the product. The isolated solid was dissolved in CH_2Cl_2 (30 mL) and washed with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3 x 15 mL) and water (2 x 20 mL). The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (2 x 20 mL). The combined organic phase were dried over MgSO_4 and evaporated. A yellow solid was isolated (97 mg, 35%). Suitable X-Ray crystals were obtained by slow diffusion of Et_2O in CH_2Cl_2 mixture.

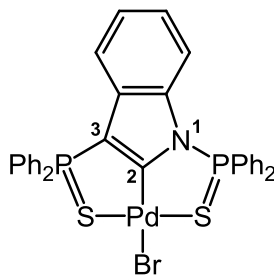
Mp : 195–198 °C (deg.).

$^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 81.1 (s, P_1), 58.6 (s, P_2).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 7.90–7.84 (m, 8H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 7.76–7.72 (m, 2H, $\text{H}_{\text{para}}\text{PhP}$), 7.63–7.57 (m, 6H, $\text{H}_{\text{para/ortho}}\text{PhP}$), 7.54–7.50 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 7.22–7.20 (m, 1H, H_5), 7.12–7.09 (m, 1H, H_8), 6.99–6.96 (m, 1H, H_6), 6.77–6.74 (m, 1H, H_7).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 177.4 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 44$ Hz, 20 Hz, C_2), 141.2 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 9$ Hz, 4 Hz, C_4), 134.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 132.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 132.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 132.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 132.1–131.9 (m, C_9), 129.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 129.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 128.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 85$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 126.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 94$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 123.6 (C_8), 122.6 (C_6), 118.5 (C_5), 118.3 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 127$ Hz, 11 Hz, C_3), 112.1 (C_7).

HRMS : calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NINaP}_2\text{S}_2^{106}\text{Pd}^+$: 803.88972 ; found : 803.8808.



Dry CH_2Cl_2 (7 mL) was added to a mixture of $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (188.6 mg, 0.73 mmol) and AgBF_4 (283.4 mg, 1.46 mmol). After 5 min in the dark, a solution of N-3-bis(thiophosphinoyl)Indole **I-N** (400 mg, 0.73 mmol) in dry CH_2Cl_2 (10 mL) was added. The reaction mixture was then stirred overnight at rt. The white-brown precipitate was eliminated by filtration. Then, solvents were evaporated and THF (20 mL) and NaBr (360 mg, 3.53 mmol) were added. The suspension was heated at 45 °C overnight. A brown precipitate appeared. The reaction mixture was concentrated (ca. 10 mL) and pentane (40 mL) was added in order to precipitate the product. The brown solid was filtered and the complex was extracted with CH_2Cl_2 (4 x 20 mL). After evaporation, a clear brown solid was isolated (350 mg, 65%).

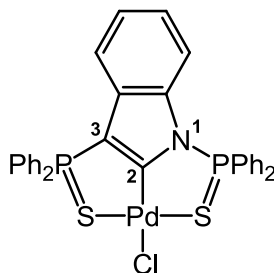
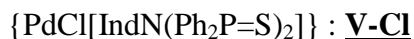
Mp : 184–188 °C (deg.).

^{31}P { ^1H } NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 81.1 (s, P_1), 58.6 (s, P_2).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 7.93–7.86 (m, 8H, PhP), 7.82–7.78 (m, 2H, PhP), 7.70–7.63 (m, 6H, PhP), 7.60–7.56 (m, 4H, PhP), 7.19–7.18 (m, 1H, H_5), 7.12–7.08 (m, 1H, H_8), 6.99–6.96 (m, 1H, H_6), 6.76–6.74 (m, 1H, H_7).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 171.3–171.0 (m, C_2), 141.4 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 9.5$ Hz, 3.7 Hz, C_4), 134.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.1$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 133.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.1$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 132.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.4$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 132.3–132.2 (m, C_9), 132.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.6$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 129.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.9$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 129.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.1$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 128.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 86.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 126.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 95.1$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 123.6 (C_8), 122.7 (C_6), 118.2 (C_5), 112.0 (s, C_7).

HRMS : calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NBrNaP}_2\text{S}_2^{106}\text{Pd}^+$: 755.89358 ; found : 755.8921.



Dry CH_2Cl_2 (5 mL) was added to a mixture of $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (141 mg, 0.55 mmol) and AgBF_4 (212.5 mg, 1.10 mmol). After 5 min in the dark, a solution of N-3-bis(thiophosphinoyl)Indole **I-N** (300 mg, 0.55 mmol) in dry CH_2Cl_2 (10 mL) was added. The reaction mixture was then stirred overnight at rt. The white precipitate was eliminated by filtration. Then, solvents were evaporated and THF (20 mL) and NaCl (300 mg, 5.5 mmol) were added. The suspension was heated at 50 °C for 48 h. A brown precipitate appeared. The reaction mixture was concentrated (ca. 10 mL) and pentane (60 mL) was added in order to precipitate the product. The brown solid was filtered and the complex was extracted with CH_2Cl_2 (4 x 20 mL). After evaporation, a clear brown solid was isolated (210 mg, 55%).

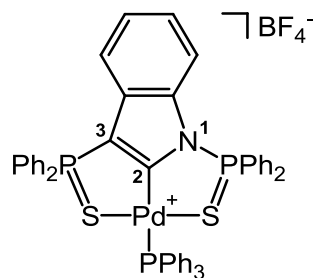
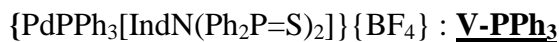
Mp : 180–183 °C (deg.).

^{31}P {1H} NMR (161 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 74.05 (s, P_1), 50.60 (s, P_2).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 7.91–7.80 (m, 10H, PhP), 7.72–7.64 (m, 6H, PhP), 7.62–7.57 (m, 4H, PhP), 7.17–7.16 (m, 1H, H_5), 7.13–7.09 (m, 1H, H_8), 7.00–6.96 (m, 1H, H_6), 6.74–6.72 (m, 1H, H_7).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 167.4–167.3 (m, C_2), 142.3–142.2 (m, C_4), 134.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.2$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 133.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3.1$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 132.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.5$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 132.1 (C_9), 132.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11.7$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 129.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 14.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 129.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.1$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 128.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 86.3$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 126.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 95.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 124.5 (C_8), 123.7 (C_6), 121.2–119.9 (m, C_3), 118.9 (C_5), 112.6 (C_7).

HRMS : calcd for $[\text{M-Cl}]^+ = \text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NP}_2\text{S}_2^{106}\text{Pd}^+$: 649.9881 ; found : 649.9904.



Dry CH_2Cl_2 (5 mL) was added to a mixture of $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (35.4 mg, 0.13 mmol) and AgBF_4 (53 mg, 0.26 mmol). After 5 min stirring at rt in the dark, a solution of N-3-bis(thiophosphinoyl)Indole **I-N** (75 mg, 0.13 mmol) in dry CH_2Cl_2 (10 mL) was added. Then, the mixture was stirred overnight at rt. The white precipitate was eliminated by filtration and dry PPh_3 (36 mg, 0.14 mmol) was added directly to the mixture. The product was not isolated as solid. Suitable crystals for X-ray diffraction were obtained after concentration, filtration and slow diffusion of pentane/ CH_2Cl_2 mixture.

$^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 75.22 (d, $J = 41.5$ Hz, P_1), 52.85 (d, $J = 41.3$ Hz, P_2), 18.34 (t, $J = 41.5$ Hz, P_3).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 7.85–7.33 (m, 32H, PhP), 7.32–7.28 (m, 1H, H_5), 7.26–7.23 (m, 2H, PhP & H_8), 7.17–7.11 (m, 3H, PhP & H_6), 6.82 (dd, 1H, $J(\text{P},\text{H}) = 8.3$ Hz, 2.3 Hz, H_7).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 177.1 (ddd, $J(\text{P},\text{C}) = 144.8$ Hz, 46.4 Hz, 21.6 Hz, C_2), 142.2–142.1 (m, C_4), 135.5–124.7 (m, PhP), 132.0–131.9 (m, C_9), 124.4 (C_8), 124.1 (C_6), 121.4 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 125.3$ Hz, 11.9 Hz, C_3), 119.1 (C_5), 112.3 (C_7).

Chapitre 4 : Comparaison des plateformes pince et applications en catalyse

Le but de ce chapitre est de comparer l'influence des trois types de structures pince indényle, indolyle et indénylidène dont la préparation a été décrite dans les chapitres précédents, sur les propriétés structurales et électroniques des complexes de palladium (II). Les résultats issus de l'étude comparative seront suivis par une mise en application avec des réactions de couplage catalytique connues : l'hydroamination d'alcène et l'allylation d'imine.

A. Comparaison des propriétés structurales et électroniques des complexes de types indényle, indolyle et indénylidène

1. Comparaison structurale : influence *trans*

Les trois types de complexes indényle, indolyle et indénylidène présentés lors des chapitres précédents ont tous été préparés avec un co-ligand identique, la triphénylphosphine (PPh_3). Les résolutions cristallographiques ont notamment permis d'obtenir les données structurales des complexes **II-PPh₃**, **V-PPh₃** et **III-PPh₃** (Figure 24). Cela constitue ainsi un point de départ idéal pour la comparaison de l'influence des trois plateformes pince sur le palladium.

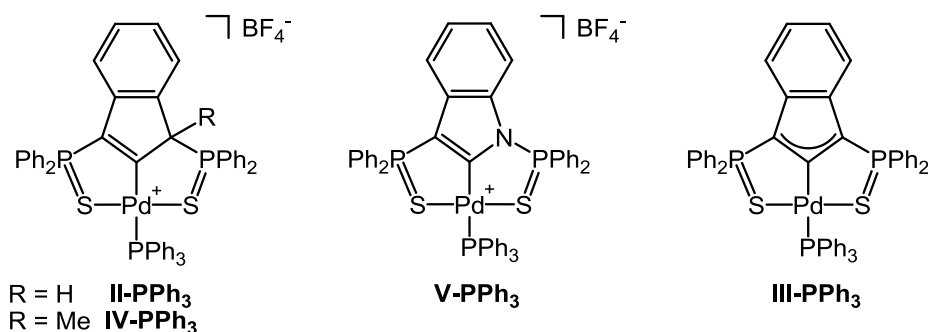


Figure 24 : Représentation des trois types de complexes pince PPh_3 de palladium comparés.

Pour plus de clarté, les données et les caractéristiques de ces trois composés ont été regroupées sous forme d'un tableau (Tableau 7). Les informations structurales du complexe de type indényle sont basées sur les résultats obtenus à partir de l'analyse par diffraction des rayons X du complexe **II-PPh₃**, portant un atome d'hydrogène sur le C1.

Nature du complexe	Indényle II-PPh₃	Indolyle V-PPh₃	Indénylidène III-PPh₃
Charge du ligand	monoanionique	monoanionique	dianionique
Délocalisation électronique	non	oui (doublet NL de N)	oui (charge négative)
Géométrie du C1/N	tétraédrique	plan	plan
Géométrie du Pd	plan-carré	plan-carré	plan-carré
d (C2-Pd) (Å)	2,009(4)	2,005(3)	1,997(9)
d (Pd-PPh ₃) (Å)	2,359(1)	2,359(9)	2,379(4)
d(S1/S2-Pd) (Å)	2,341(9)-2,341(8)	2,333(9)-2,323(8)	2,319(3)-2,346(3)
δ ³¹ P(PPh ₃) (ppm)	18,9	18,3	17,6

Tableau 7 : Comparaison des complexes pince PPh₃ de palladium.

Le Tableau 7 permet d'illustrer le caractère intermédiaire du ligand indolyle par rapport aux ligands indényle et indénylidène. En effet, celui-ci présente formellement la même charge électronique que le ligand indényle, mais les mêmes caractéristiques de délocalisation électronique et de planéarité que l'indénylidène. La distance Pd-C2 ne varie pas selon la nature du ligand pince, elle est fixée par la nature du bicycle à 5 chaînons et des bras thiophosphinoyles. Les différences structurales et électroniques de chaque ligand pince devraient néanmoins influencer la coordination de PPh₃ en *trans* du C2. D'un point de vue structural, la distance Pd-PPh₃ apparaît plus longue de 0,02 Å pour le complexe indénylidène. Cependant les erreurs de mesures dues au désordre ne permettent pas d'être discriminant et les distances Pd-PPh₃ des trois structures peuvent être considérées comme similaires. En solution, il a été montré que le changement des propriétés électroniques du ligand en *trans* d'une même phosphine peut influencer de manière significative sur le déplacement chimique de cette dernière en spectroscopie RMN ³¹P.¹ Ici, les déplacements chimiques de PPh₃ sont très similaires (cf Tableau 7). Au vu des données à l'état solide et en solution, il est possible de

¹ Hohman W. H., Kountz D. J., Meek D. W., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 616.

conclure que les trois ligands pince ont une influence *trans* équivalente. Ceci peut être expliqué par le fait que les trois structures sont liées au palladium par un carbone sp^2 .

2. Comparaison des propriétés de donation électronique

L'utilisation du ligand PPh_3 n'a donc pas été concluante pour la comparaison de l'influence *trans* des ligands pince. Dans cette partie, il s'agira de comparer les propriétés de donation d'électrons des ligands sur le centre métallique. Encore aujourd'hui, une des méthodes les plus utilisées pour évaluer la densité électronique d'un centre métallique et la donation d'un ligand consiste à utiliser les propriétés du ligand carbonyle. La mise en place expérimentale et les résultats seront discutés après une brève introduction concernant cette méthodologie.

a. Les complexes carbonyles

i. Présentation, particularité et caractérisation

Les complexes carbonyle font partie des premiers complexes organométalliques connus. Vers 1870, Schützenberger prépara pour la première fois des complexes $[PtCl_2(CO)_2]$ et $[Pt_2Cl_4(CO)_2]$.² Depuis, de nombreux autres complexes du genre ont été préparés et caractérisés. La plupart d'entre eux implique des métaux des groupes 6 à 8.

La coordination du ligand carbonyle est très sensible à la densité électronique du centre métallique. Ce ligand neutre (de type L) a un caractère σ -donneur faible grâce au doublet du carbone. Il s'agit en revanche d'un ligand π -accepteur fort et son interaction avec le métal dépend en grande partie de la rétrodonation $\pi M \rightarrow CO$. Les métaux des groupes 6 à 8, avec une forte capacité de rétrodonation π , favorisent la formation de complexes carbonyle.³

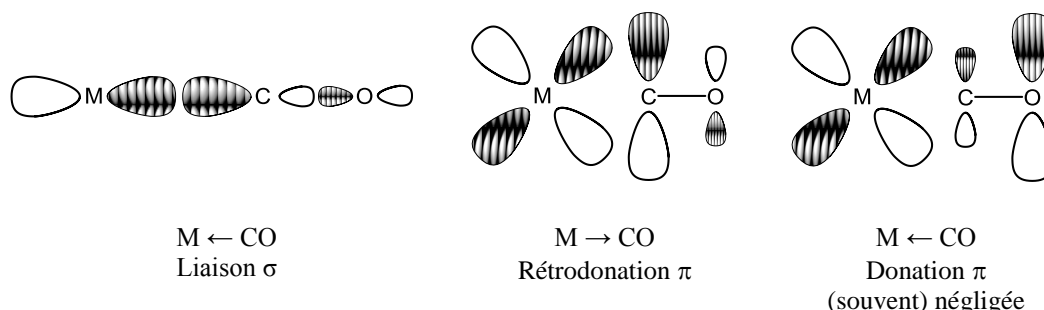


Figure 25 : Représentation orbitale schématique de la coordination du ligand carbonyle sur un centre métallique.

² Schützenberger P., *Annales(Paris)*, **1868**, 15, 100 ; Schützenberger P., *Bull. Soc. Chim. France*, **1870**, 14, 97.

³ Chapitre 14.5 Metal carbonyls, Elschenbroich C., Salzer A., *Organometallics*, 2^e ed. VCH, 220-238, **1992**.

Le ligand carbonyle est facilement caractérisable par spectroscopie infra-rouge (IR) à l'aide d'une bande vibrationnelle intense aux alentours de 2000 cm^{-1} . Les variations de la fréquence de vibration de la liaison CO sont très caractéristiques et donnent de précieuses informations quant à l'ordre et la longueur de liaison, la densité électronique sur le centre métallique et le caractère donneur/accepteur π du ligand en *trans*. Plus concrètement, plus le métal est riche ou plus le ligand est donneur, plus la rétrodonation $\pi\text{ M} \rightarrow \text{CO}$ est importante. Cet effet se traduit par une augmentation de la longueur de la liaison CO, soit une baisse de son ordre de liaison, et est reflété en IR par la diminution du nombre d'onde ν_{CO} en cm^{-1} .⁴ C'est pourquoi, il est fréquent que les complexes carbonyle soient préparés dans le but d'étudier ou de comparer les propriétés électroniques des systèmes métal-ligand.

De manière plutôt contradictoire, les complexes carbonyle des groupes 10 et 11, riches en électrons, sont souvent plus rares et plus instables que pour les groupes 6, 7 et 8. Ceci est particulièrement valable pour le palladium dont la synthèse et l'isolation de complexes stables de CO est encore aujourd'hui un challenge.⁵ Les raisons principales de cette instabilité résident dans le fait que le palladium est une base faible relativement molle peu apte à la rétrodonation. Ainsi, la coordination du CO est très faible et labile. Dans ces complexes de palladium, la bande de vibration caractéristique est généralement observée à une fréquence élevée, parfois même supérieure à la fréquence du CO libre.⁶ Ceci indique une rétrodonation π très faible, voire quasiment nulle. De plus, Miedes avance le fait que le Pd(II) a tendance à réduire facilement le CO en présence de traces d'humidité, ce qui ajoute des difficultés à l'isolation de ces composés.^{5b}

ii. Complexes pince carbonyle de palladium

Les complexes pince de palladium carbonyle sont très rares. Seuls quelques exemples sont décrits dans la littérature, généralement pour des études Infra-Rouge en solution, et aucun n'a été isolé à l'état solide.⁷ En 2007, par exemple, Frech compare l'efficacité catalytique de deux complexes pince de palladium pour le couplage de Suzuki.^{7a} Les deux systèmes pince **136** et

⁴ Selon la relation entre le nombre d'onde et la constante de force :
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_r}}$$

⁵ a) Dell'Amico D. B., Labella L., Marchetti F., Samaritani S., *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, 254, 635 ; b) Ara I., Martin F., Menjon B., Miedes H., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 7301 ; c) Uson R., Fornies J., Tomas M., Menjon B., *Organometallics*, **1985**, 4, 1912.

⁶ $\nu_{\text{CO(libre)}} = 2143\text{ cm}^{-1}$.

⁷ a) Bolliger J. L., Blacque O., Frech C. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6514 ; b) Yun J.-G., Seul J. M., Lee K. D., Kim S., Park S., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1996**, 17, 311 ; c) Gerber R., Blacque O., Frech C. M., *Chem. Cat. Chem.*, **2009**, 1, 393 ; d) Zucca A., Petretto G. L., Cabras M. L., Stoccoro S., Cinellu M. A., Manassero M., Minghetti G., *J. Org. Chem.*, **2009**, 694, 3753.

137, utilisés pour cette étude, se différencient par des ponts azotés ou oxygénés sur les bras latéraux (Figure 26). L'équivalent chloré du complexe **136** se montre très efficace pour le couplage catalytique de Suzuki-Miyaura, tandis que celui du complexe **137** présente une activité moindre. Les propriétés stériques des deux systèmes étant très similaires, la différence de réactivité est attribuée à une différence électronique des ligands pince. L'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, le centre métallique du système **136** serait plus riche que celui du **137**. Ceci a été montré par la préparation de complexes carbonyle et la comparaison des fréquences ν_{CO} en Infra-Rouge.

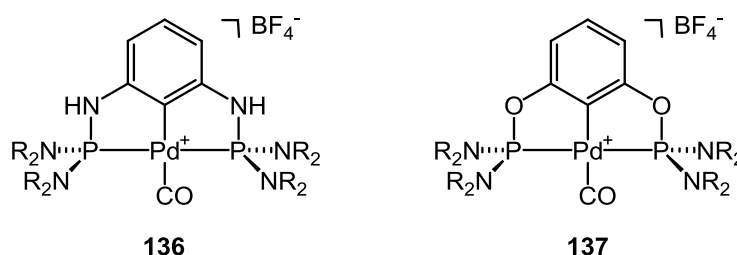


Figure 26 : Complexes carbonyles de palladium préparés par Frech pour comparer l'effet électronique de chaque ligand sur le centre métallique.

Le procédé généralement utilisé pour la préparation de ce type de composés consiste à utiliser un sel d'argent pour abstraire le chlore du palladium. Le complexe alors cationique réagit en présence d'un excès de CO pour former le complexe carbonyle. Pour l'exemple de la Figure 26, la fréquence de vibration des carbonyles observée vient confirmer que la densité électronique sur le palladium est plus importante pour le complexe **136** ($\nu_{\text{CO}} = 2106 \text{ cm}^{-1}$) que pour le complexe **137** ($\nu_{\text{CO}} = 2133 \text{ cm}^{-1}$). En effet, plus le palladium est riche en électrons, plus la rétrodonation $\pi \text{ Pd} \rightarrow \text{CO}$ est forte, ce qui affaiblit la liaison CO, entraînant l'allongement de la liaison C-O et la baisse de sa fréquence de vibration.

b. Préparation du complexe $\{\text{PdCO}[\text{Ind}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]\}$

i. Synthèse d'un nouveau complexe indénylidène

Le complexe indénylidène de palladium **III-Cl** est un cas particulier de complexe pince de palladium chloré. En effet, le chapitre précédent a fait état du caractère non-innocent du ligand pince (avec la nucléophilie du C1 et les soufres latéraux pontants) permettant la préparation de complexes hétéro-bimétalliques.

La réaction du complexe indénylidène **II-Cl** avec un sel d'argent conduit à un mélange de produits, en raison de problèmes d'interférences entre l'arrachement du chlore et les interactions potentielles Cl/S–Ag. Alors, afin de préparer le complexe indénylidène sans co-ligand, la déprotonation du C1 est réalisée à l'aide d'une base supportée en l'absence de source de co-ligand. Dans ces conditions, un composé trimérique est obtenu et les propriétés pontantes des soufres jouent de nouveau un rôle important (Schéma 70).

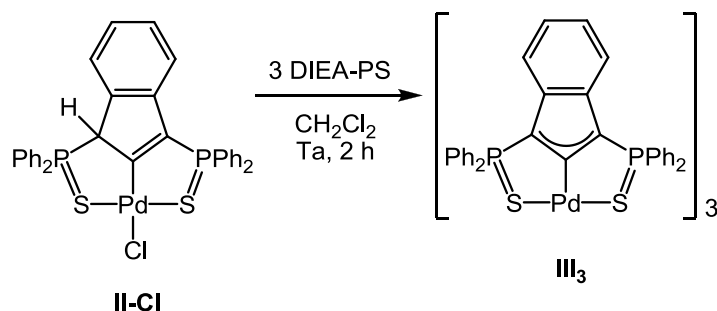


Schéma 70 : Préparation du complexe trimérique de palladium indénylidène.

L'analyse par spectroscopie RMN ^{31}P montre la disparition des deux signaux attribués aux phosphores inéquivalents du complexe **II-Cl** (55,9 et 52,2 ppm) pour l'apparition d'un signal unique et large à 42,7 ppm. La nature fluxionnelle intrinsèque à ce nouveau complexe oligomère et sa faible solubilité ne permettent pas la caractérisation complète de la structure par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C car les signaux larges ne sont pas tous observables et identifiables.

La diffusion lente d'éther dans une solution de **III₃** dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des cristaux. C'est ainsi que l'analyse par diffraction des rayons X a finalement indiqué la nature trimérique de la structure du complexe **III₃** à l'état solide.

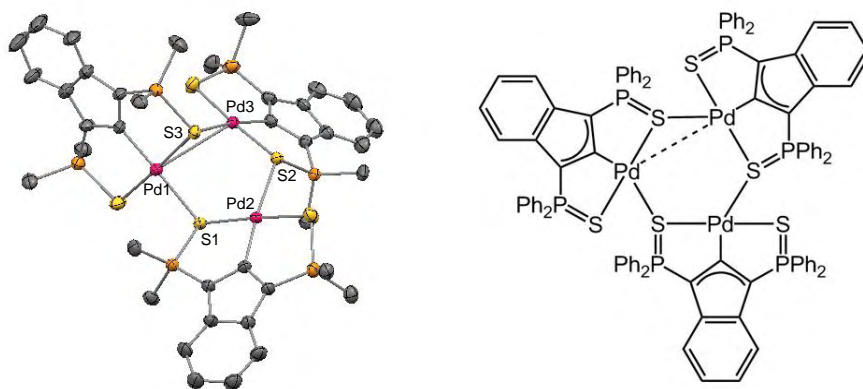


Figure 27 : Représentation du trimère indénylidène de palladium **III**₃ (à gauche la structure cristallographique et à droite le dessin chemdraw). Distance Pd1–Pd2 = 3,2340(6) Å.

Le complexe rouge **III**₃ se montre assez peu soluble et relativement stable. La structure cristallographique montre la coordination d'un des doublets libres du soufre sur le palladium d'un motif voisin complétant la géométrie plan-carré de celui-ci et formant un hexagone avec l'alternance Pd/S. Cet hexagone présente la particularité de former un angle important au niveau d'un soufre favorisant ainsi une interaction faible d⁸...d⁸, dont la faisabilité a déjà été mise en évidence lors de la préparation des complexes bimétalliques présentés lors du chapitre 3. Il est à noter qu'un dérivé semblable a été décrit en 2009 par Lei, basé sur trois motifs pince SCS de palladium, celui-ci ne présente en revanche aucune interaction Pd–Pd.⁸

ii. Préparation du complexe carbonyle indénylidène de palladium

Ce trimère a ensuite été utilisé comme précurseur de synthèse du complexe carbonyle, en espérant que le monoxyde de carbone soit capable de déplacer les soufres pontants. De manière à maîtriser au mieux la pression de CO, mais aussi les risques liés à son utilisation, l'ensemble des réactions visant à préparer les complexes pince carbonyle est réalisée dans des tubes RMN spécifiques pouvant supporter jusqu'à 15 bars de pression. L'introduction d'une atmosphère de CO dans le tube RMN contenant une solution de **III**₃ conduit alors à l'apparition d'un nouveau signal en spectroscopie RMN ³¹P à 47,0 ppm. Il faut néanmoins une pression minimale de 5 bars pour observer la complète conversion du trimère **III**₃ en ce nouveau produit. La coordination du carbonyle sur le palladium est ensuite confirmée par spectroscopie RMN ¹³C avec un triplet à 179,9 ppm (*J* = 16,2 Hz). Le triplet à 171,8 ppm (*J* = 30 Hz) est alors attribué au carbone central C2 coordonné au palladium et un singulet à 184,3 ppm correspond au CO libre en solution. La structure symétrique du complexe **III**-CO

⁸ Liu J., Wang H., Zhang H., Wu X., Zhang H., Deng Y., Zhen Y., Lei A., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 4437.

se traduit par l'équivalence chimique des atomes sur les spectres RMN. Lorsque la pression de CO dans le tube est réduite en dessous de 5 bars, un équilibre entre les deux produits **III₃** et **III-CO** est observé sur le spectre RMN ³¹P. Les ratios de l'un par rapport à l'autre dépendent alors directement de la pression en CO.

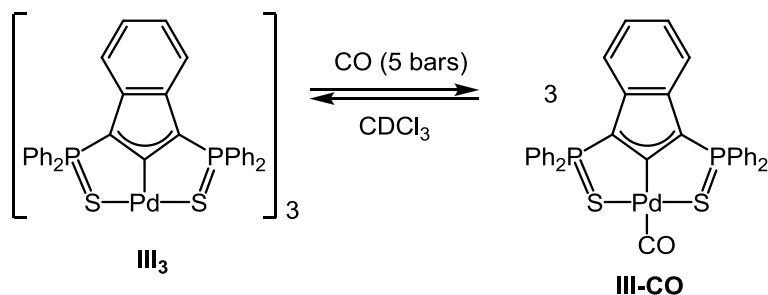


Schéma 71 : Préparation du complexe carbonyle indénylidène de palladium **III-CO**.

Cette dépendance à la pression dénote une forte labilité du ligand CO sur le palladium. En effet, lorsque l'atmosphère de CO est entièrement retirée, le spectre RMN ³¹P montre un retour complet au pic large à 42,7 ppm indiquant la reformation du trimère de départ. Plusieurs cycles d'ajout/retrait de la pression de CO dans le tube RMN permettent de mettre en évidence que la coordination du CO est réversible (Figure 28). La pression relativement forte nécessaire à la conversion complète du trimère indique une compétition de coordination CO/S sur le palladium à l'avantage du soufre. La stabilisation de la structure indénylidène insaturée par pontage des soufres est par conséquent assez forte et le complexe trimérique **III₃** s'avère relativement stable.

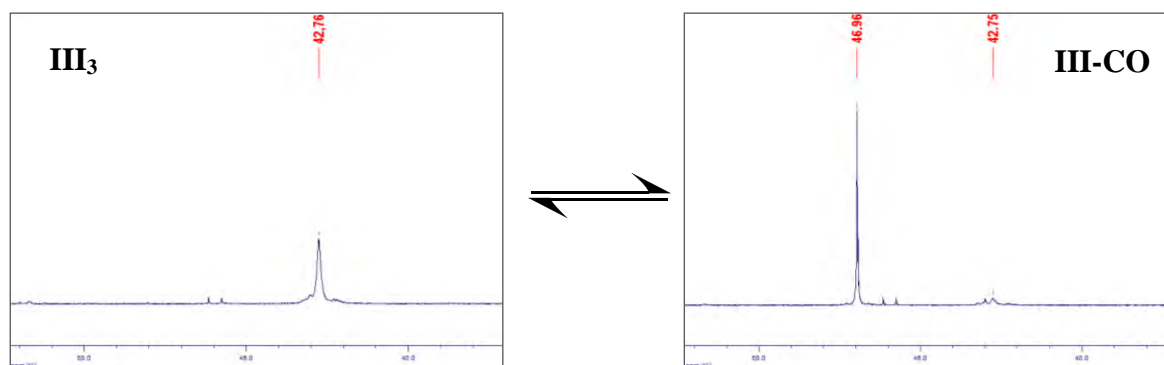


Figure 28 : Représentation de la réversibilité de l'insertion de CO (à gauche le complexe trimère **III₃** sous vide et à droite le complexe Pd-CO **III-CO** sous 5 bar de CO).

L'utilisation du tube RMN à pression a ainsi permis l'observation d'un nouveau composé en spectroscopie RMN ^{31}P stable uniquement sous 5 bar de CO. Sachant que l'analyse Infra-Rouge est l'élément essentiel de cette étude, la réversibilité de la coordination du carbonyle pose alors un problème technique, sachant que le laboratoire ne possède pas de cellule infra-rouge à haute pression. Concrètement, si la pression de CO diminue, la décoordination du carbonyle de **III-CO** aura lieu en faveur de la reformation du trimère **III₃**. Les premiers essais par transfert sous argon de la solution de **III-CO** dans la cellule IR confirment la remarque précédente et aucune bande de vibration CO n'est observée. La mise en place d'un système d'atmosphère de CO contrôlé de manière à purger l'ensemble du matériel a toutefois permis l'analyse IR du complexe avant la complète dissociation du CO. Pour cela, après formation de **III-CO** sous 5 bars, la solution de CDCl_3 est transférée sous atmosphère de CO dans la cellule Infra-Rouge préalablement purgée au CO. Puis l'analyse spectroscopique est réalisée rapidement pour limiter l'équilibre de la réaction en faveur de **III₃**. Ainsi, la bande de vibration CO étant naturellement très intense, la présence d'une fraction suffisante de complexe **III-CO** par rapport à **III₃** permet l'observation d'une bande à 2121 cm^{-1} (Figure 29).

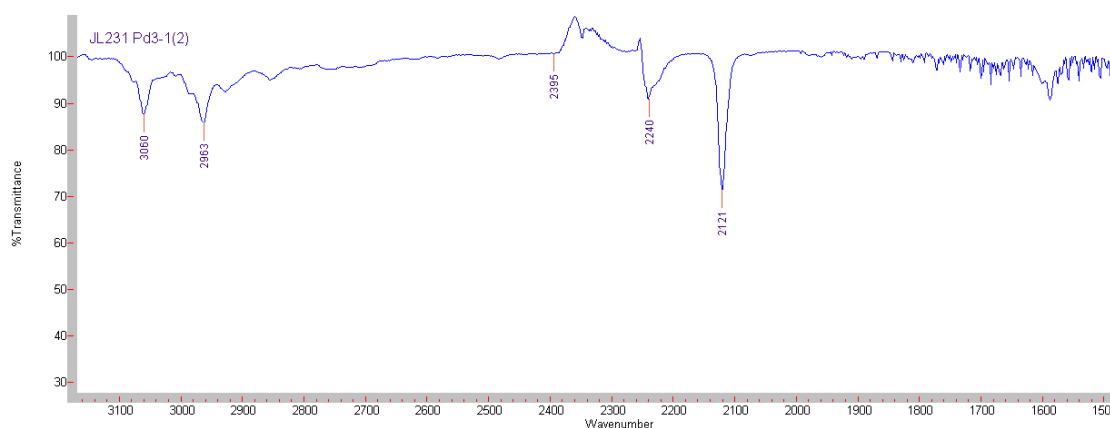


Figure 29 : Spectre Infra-Rouge du complexe carbonyle **III-CO** en solution dans CDCl_3 .

c. Préparation du complexe $\{\text{PdCO}[\text{IndMe}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]\}\{\text{BF}_4\}$

Dans le cas des complexes indényle et indolyle dont les ligands ne montrent pas de caractère non-innocent, les systèmes pince monoanioniques se rapprochent de ceux observés dans la littérature. Il est donc possible d'envisager l'utilisation d'un sel d'argent sur les dérivés halogénés **IV-Cl** et **V-I** afin de générer l'espèce cationique tridente.

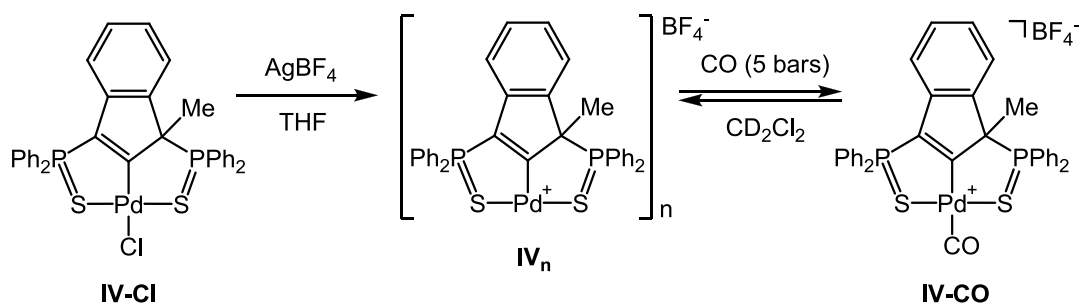


Schéma 72 : Préparation du complexe carbonyle indényle de palladium **IV-CO** par l'intermédiaire cationique **IV_n**.

Après l'ajout d' AgBF_4 sur le complexe **IV-Cl**, un précipité blanc d' AgCl est observé. Le spectre RMN ^{31}P du nouveau complexe formé **IV_n** montre deux signaux très larges à 58,9 et 46,5 ppm, contre deux signaux fins à 59,7 et 51,6 ppm pour **IV-Cl**. Le complexe **IV_n** se montre très difficilement caractérisable par analyse spectroscopique car les signaux sont trop larges et peu indicatifs de la structure. Malheureusement, les nombreux essais de cristallisation réalisés afin de caractériser l'espèce cationique sont restés infructueux. Malgré tout, l'observation de l'arrangement trimérique du complexe indénylidène **III₃**, lorsque la sphère de coordination du palladium est incomplète, laisse penser qu'il peut s'agir du même type de structure dans ce cas. Cependant, contrairement à **III₃** où le motif métallique est neutre, le complexe **IV_n** présente un palladium cationique, et l'arrangement polymétallique entraîne l'approche de charges identiques et augmente du même coup les forces de répulsions. La structure **IV_n** doit probablement se présenter en solution sous la forme d'oligomères fluxionnels, ce qui explique la largeur des pics observés en spectroscopie RMN, ainsi que la difficulté à cristalliser.

L'utilisation de CDCl_3 ne permet pas la solubilisation complète du produit et par conséquent influe sur la coordination du CO. L'utilisation de THF ne permet pas non plus une bonne solubilisation des complexes. Ce solvant a également l'inconvénient d'être coordinant et risque d'entrer en compétition avec la coordination du CO. Un essai dans le but de voir l'effet coordinant du solvant est réalisé avec le DMSO qui solubilise alors parfaitement l'échantillon. L'observation de deux pics très fins en RMN ^{31}P à 59,3 et 46,8 ppm suggère la coordination du solvant et la stabilisation de la structure fluxionnelle cationique **IV_n**. Comme attendu avec le fort caractère coordinant du DMSO, l'ajout jusqu'à 8 bars de CO ne permet pas la formation de complexe carbonyle et les signaux RMN précédents restent inchangés.

Finalement, le CD_2Cl_2 se trouve être le meilleur compromis entre solubilisation du complexe cationique et solvant non-coordinant. De la même manière que pour le complexe **III**₃, 5 bars de pression sont nécessaires à la complète conversion de **IV**_n en **IV-CO**. Ainsi, un nouveau produit est observé en RMN du phosphore avec deux nouveaux pics plus fins à 60,5 et 54,5 ppm (le deuxième étant plus large que le premier). Comme pour l'indénylidène, la coordination du carbonyle se montre réversible lorsque l'atmosphère de CO est retirée. Sur le spectre RMN ^{13}C , le doublet dédoublé à 189,8 ppm ($J = 21,6 \text{ Hz}$ et $J = 8,5 \text{ Hz}$) est attribué au carbone central C2. Le massif large à 176,5 ppm est attribué au ligand carbonyle. Enfin, comme pour **III-CO**, le pic fin à 184,3 ppm correspond au CO libre. L'analyse IR est réalisée selon les mêmes conditions que précédemment et la bande de vibration CO est observée à 2161 cm^{-1} .

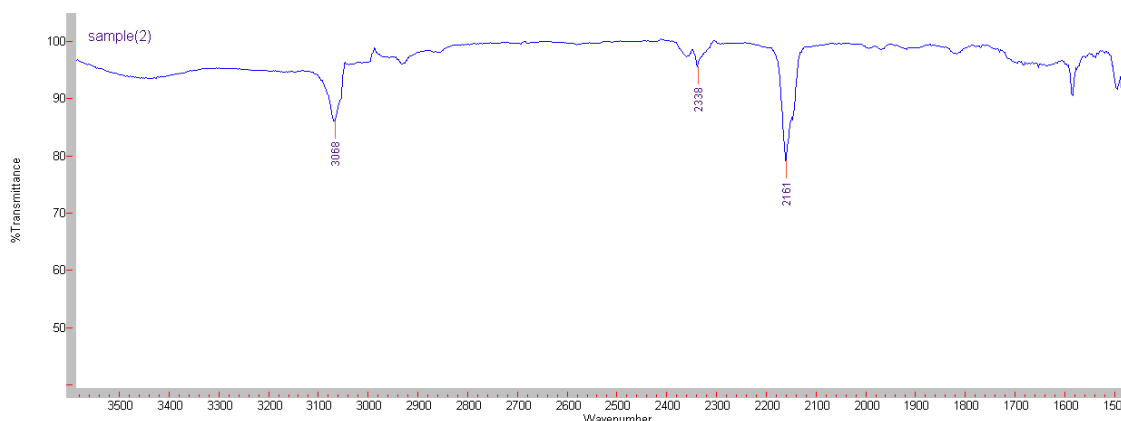
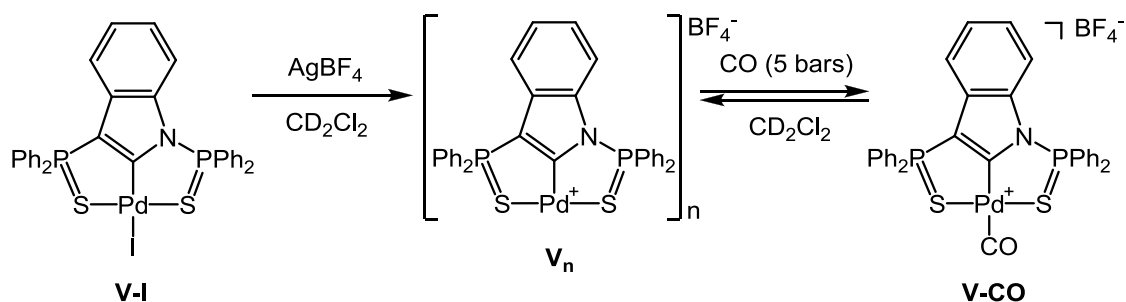


Figure 30 : Spectre Infra-Rouge du complexe carbonyle **IV-CO** en solution dans CD_2Cl_2 .

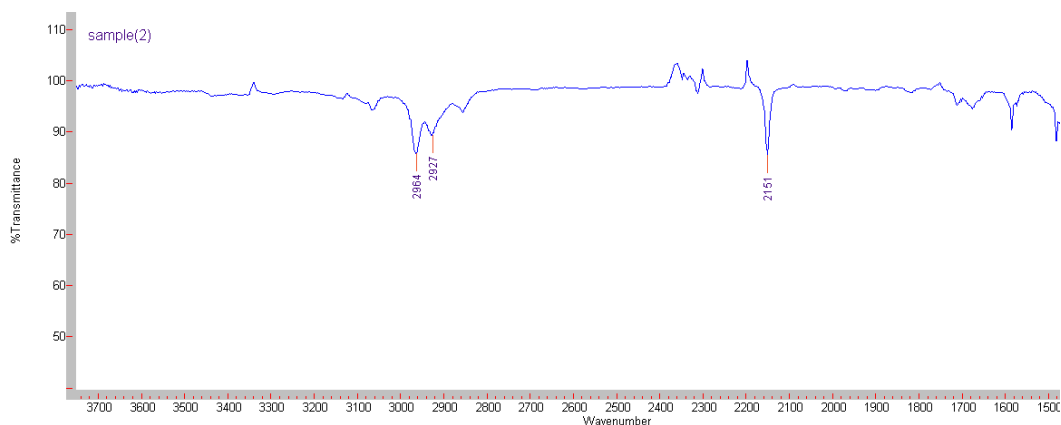
d. Préparation du complexe $\{\text{PdCO}[\text{IndN}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]\}\{\text{BF}_4\}$

Les conditions expérimentales utilisées pour la préparation du **IV-CO** ont été adoptées dans le cas du complexe indolyte. Ainsi, l'utilisation d'un équivalent d' AgBF_4 sur une solution de **V-I** dans CD_2Cl_2 conduit à la formation d'un précipité blanc d' AgI . Le surnageant jaune clair est filtré à l'aide d'une canule directement dans le tube RMN à pression.

Schéma 73 : Préparation du complexe carbonyle indolyde de palladium **V-CO** par l'intermédiaire cationique **V_n**.

L'espèce cationique intermédiaire **V_n** est observée sur le spectre RMN ³¹P avec deux signaux très larges à 72 et 48 ppm. L'absence de structure cristallographique et la largeur des pics en spectroscopie RMN ne permettent pas de caractériser correctement le complexe. Cependant, il est possible à nouveau de faire le parallèle avec le complexe **IV_n** précédent, en supposant que **V_n** se présente sous la forme d'oligomères dont la forte fluxionnalité est due à la charge positive du centre métallique.

L'ajout de 5 bars de monoxyde de carbone dans le tube RMN à pression permet d'obtenir le complexe **V-CO**. L'analyse RMN ³¹P montre alors deux pics fins à 76,7 et 52,3 ppm. Sur le spectre RMN ¹³C, le signal du CO libre apparaît à 184,3 ppm, un pseudo-triplet à 176,4 ppm ($J = 13,8$ Hz) est attribué au carbone du ligand carbonyle, et un doublet dédoublé à 166,8 ppm ($J = 38,0$ Hz et $J = 16,6$ Hz) est attribué au carbone central du ligand pince indolyde C2. Comme dans les deux cas précédents, la coordination du carbonyle sur le palladium est réversible. L'analyse IR est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment et montre une bande de vibration CO à 2151 cm⁻¹.

Figure 31 : Spectre Infra-Rouge du complexe carbonyle **V-CO**.

e. Conclusion sur l'influence électronique des ligands pince

Finalement, après mise au point des conditions expérimentales, les complexes carbonyle et les données spectroscopiques correspondantes ont pu être obtenus. La très faible coordination du carbonyle sur les trois structures s'est notamment manifestée par la réversibilité des réactions de formation des complexes Pd-CO. Les informations essentielles sont résumées dans le Tableau 8. Les différences observées pour les fréquences de vibration IR de la liaison CO sont significatives et cohérentes. Pour rappel, lorsque la densité électronique du centre métallique augmente, sa rétrodonation $\pi M \rightarrow CO$ augmente également entraînant l'allongement de la liaison C-O et la diminution de la fréquence ν_{CO} .

Par conséquent, au vu des fréquences observées, il est possible de classer les types de structure en fonction de la densité électronique du métal, du plus riche au plus pauvre :

- Le palladium indénylidène : le ligand pince dianionique est le plus riche de la série en densité électronique. La fréquence ν_{CO} est la plus faible et indique ainsi la plus forte rétrodonation.
- Le palladium indolye : comme prévu, le ligand indolye est intermédiaire aux deux autres, la charge monoanionique implique qu'il soit moins riche que l'indénylidène, mais le doublet de l'azote délocalisé le rend plus riche que le méthylindényle.
- Le palladium méthylindényle : le ligand pince est monoanionique et possède par conséquent la plus faible densité électronique de la série.

	III-CO	V-CO	IV-CO
Nature du ligand	2-indénylidène	2-indolye	2-indényle
IR ν_{CO} (cm ⁻¹)	2121	2151	2161
¹³ C $\delta(CO)$ (ppm)	179,9	176,5	176,5
Classement	Augmentation de la densité électronique du palladium 		

Tableau 8 : Données spectroscopiques des complexes carbonyles de palladium, indénylidène, indolye et indényle (note : $\nu(CO \text{ libre}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$).

Les déplacements chimiques observés en spectroscopie RMN ^{13}C ne sont pas très discriminants, et ne permettent pas de conclure sur l'influence de chaque ligand. Par ailleurs, pour les deux derniers systèmes, les fréquences ν_{CO} observées (respectivement 2151 et 2161 cm^{-1}) sont plus élevées que la fréquence du CO libre (2143 cm^{-1}). Ceci indique une très faible densité électronique du palladium. La différence de 40 cm^{-1} entre les systèmes extrêmes est assez significative pour une modification relativement éloignée du ligand. Avec 10 cm^{-1} , l'écart entre les complexes cationiques indolyle **V-CO** et indényle **IV-CO** est significativement moindre. En comparaison, l'exemple Figure 26 montre deux complexes PNCNP **137** et POCOP **138** avec une modification structurale clairement plus proche du centre métallique et une différence de fréquence de vibration de seulement 27 cm^{-1} entraînant une différence de réactivité significative. Il est par conséquent possible d'envisager une différence de réactivité notable entre nos trois systèmes lors d'études de réactions catalytiques.

La dernière partie de cette thèse est donc en toute logique orientée vers des études de réactivité catalytique, lesquelles seraient capables de discriminer les trois systèmes méthylindényle, indolyle et indénylidène. L'intérêt premier ne sera donc pas ici de mettre au point un système catalytique extrêmement performant, compétitif ou innovant, mais plutôt de comparer et comprendre l'influence électronique de chaque plateforme pince sur le palladium (II). Pour cela, parmi les nombreux exemples de systèmes catalytiques impliquant des complexes pince de métaux du groupe 10, deux ont été choisis pour leurs modes d'action différents.⁹ Le premier concerne l'activation électrophile d'acrylonitrile favorisant l'attaque nucléophile d'une amine. Le second implique le transfert nucléophile d'un groupement allyle sur une imine.

⁹ Selander N., Szabó K. J., *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2048.

B. Hydroamination catalytique d'alcène activé

1. Introduction

a. Généralités

L'hydroamination d'alcènes et d'alcynes est un procédé de formation de liaison N-C très connu. À ce jour, de nombreux systèmes catalytiques ont été développés à partir de métaux alcalins, lanthanides, de transition précoces ou tardifs, mais aussi des bases de Lewis ou de Brønsted... L'intérêt pour la préparation de molécules azotées de manière régio et stéréosélective est très en vogue. Le diagramme présenté par Müller dans sa revue consacrée à l'hydroamination (Figure 32) est de ce fait très parlant.¹⁰ Cette figure montre l'augmentation constante du nombre d'études concernant l'hydroamination jusqu'à 2008. Il est également possible de voir que les métaux de transition sont très largement majoritaires et à égale proportion entre les métaux de transition précoces et tardifs.

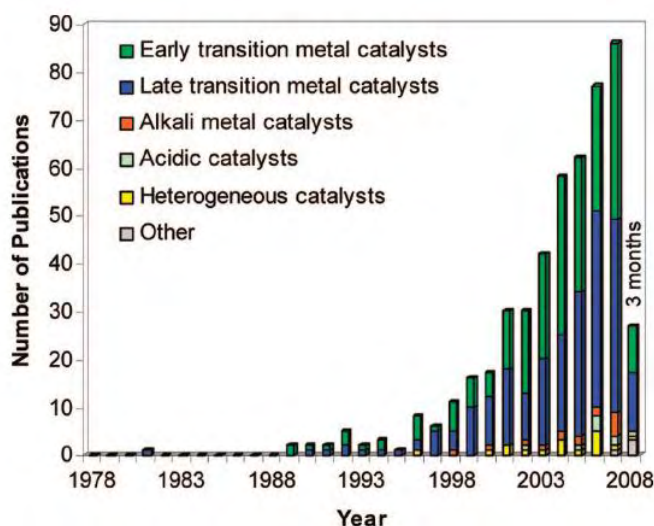
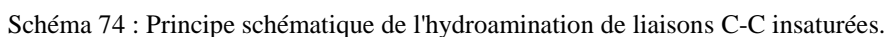


Figure 32 : Nombre d'articles publiés sur le sujet de l'hydroamination en fonction de la nature du catalyseur utilisé.

¹⁰ a) Müller T. E., Beller M., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 675 ; b) Pohki F., Doye S., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 104 ; c) Severin R., Doye S., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1407 ; d) Müller T. E., Hultsch K. C., Yus M., Foubelo F., Tada M., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3795.



Les alcalins, les alcalino-terreux et les métaux précoces sont surtout connus pour des réactions de cyclisation (hydroamination intramoléculaire). Leur sélectivité induit souvent une addition de type Markovnikov et les mécanismes en jeu consiste généralement dans la formation de complexes amido suivie de l'insertion de l'alcène ou l'alcyne dans la liaison M-N.

- 152 -

l'amine. L'intérêt du caractère acide de Lewis de ces métaux est alors mis avant. Enfin, malgré le nombre important d'exemples d'hydroamination dans la littérature, peu de complexes pince ont été rapportés dans ce domaine.

Au cours des années 2000, Zargarian a développé une série de complexes pince PCP et POCOP de nickel (II).¹¹ Ces systèmes ont alors montré une activité intéressante dans l'hydroamination régiosélective de l'acrylonitrile. Les études mécanistiques ont permis de proposer le cycle catalytique suivant (Schéma 75).

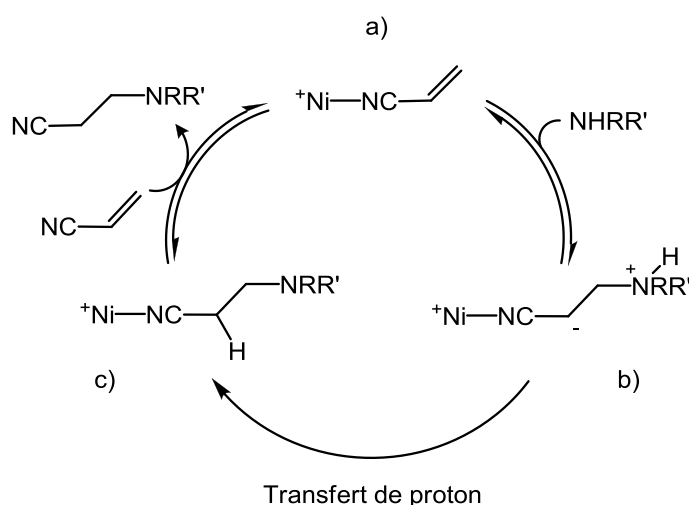


Schéma 75 : Proposition de mécanisme de Zargarian pour l'hydroamination d'acrylonitrile.

Les études stœchiométriques ont montré la possibilité d'isoler et de caractériser le complexe κ -N-acrylonitrile de nickel. De plus, les amines actives dans la catalyse de type aniline ou morpholine ne sont apparemment pas capable de déplacer le nitrile. Enfin, à aucun moment il leur a été possible de mettre en évidence la π -coordination de la double liaison du substrat au détriment du nitrile. Ces observations confortent Zargarian dans sa proposition du mécanisme particulier à l'utilisation de ce substrat insaturé. Ainsi, contrairement à la π -coordination d'alcène d'un système classique, la première étape a) consiste à former le complexe κ -N-acrylonitrile de nickel. Ensuite, l'attaque nucléophile de l'amine b) aurait lieu sur la double liaison C=C via le doublet non-liant de l'azote, suivi d'un transfert de proton c). Cette hypothèse d'attaque extérieure de l'amine est confortée par l'utilisation d'un complexe pince de nickel (II) bloquant ainsi trois des quatre sites de coordinations du centre métallique.

¹¹ a) Pandarus V., Zargarian D., *Organometallics*, **2007**, 26, 4321 ; b) Castonguay A., Spasyuk D. M., Madern N., Beauchamp A. L., Zargarian D., *Organometallics*, **2009**, 28, 2134 ; c) Salah A. B., Offenstein C., Zargarian D., *Organometallics*, **2011**, 30, 5352.

Plusieurs complexes pince PCP aryle sont utilisés lors des études de Zargarian, notamment les complexes $\text{PC}_{\text{aryle}}\text{P}^{\text{iPr}}$, $\text{POC}_{\text{aryle}}\text{OP}^{\text{iPr}}$ et $\text{POC}_{\text{aryle}}\text{OP}^{\text{Ph}}$ (**138**, **139** et **140**, Figure 33).^{11b,c}

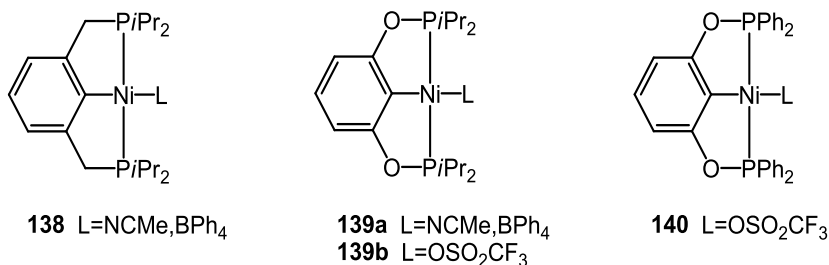


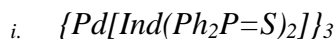
Figure 33 : Complexes pince POCOP de nickel utilisés par Zargarian pour l'hydroamination d'acrylonitrile.

Dans une première étude, le complexe **139a** montre clairement une meilleure activité que le complexe **138** significativement plus riche en densité électronique.^{11b} Cette tendance est notamment très marquée dans le THF et beaucoup moins dans le toluène. Cette observation est parfaitement cohérente avec le mécanisme proposant une activation électrophile de l'acrylonitrile favorisée par un métal pauvre en densité électronique. Une étude ultérieure s'est intéressée à l'influence des groupements sur les phosphines latérales avec la comparaison de la réactivité des complexes $\text{POCOP}^{\text{iPr}}$ **139b** et POCOP^{Ph} **140**.^{11c} Les taux de conversion se sont montrés très intéressants, cependant, l'étude ne permet pas de discriminer clairement les deux systèmes. La variation électronique due au changement des iso-propyles par des phényles n'influe pas suffisamment sur les propriétés du nickel pour induire une différence significative de réactivité. Auparavant, les études avaient montré la nécessité d'utiliser un complexe cationique dont le contre-ion ou le co-ligand neutre ne devait pas être trop coordinant. Dans le cas contraire, la réaction catalytique se trouvait être fortement ralentie voire inhibée.

L'utilisation efficace d'un complexe pince de nickel (II) de configuration d^8 pour l'hydroamination d'alcènes est encourageante pour l'étude de comparaison de réactivité de notre série de complexes pince SCS de palladium (II) d^8 . Si cet exemple a permis de différencier les complexes **138** et **139** selon leur activité catalytique en fonction de leur propriété électronique, il est possible d'envisager que cela puisse être le cas pour notre série de complexes.

2. Préparation des catalyseurs

Les premiers essais avec les complexes indényle, indolyle et indénylidène halogénés (**IV-Cl**, **V-I** et **III-Cl**) ne donnent aucune activité. Cela est cohérent avec les observations de Zargarian concernant la nécessité de préparer des complexes actifs cationiques avec un co-ligand labile.



Il a été montré lors des études électroniques que la structure indénylidène est un cas particulier. En effet, les deux charges négatives du ligand pince favorise la formation d'un trimère neutre par pontage des soufres. D'autre part, l'intérêt d'utiliser un palladium cationique réside dans le fait que le complexe pince ne possède pas de co-ligand fortement coordonné ce qui favorise la formation du complexe acrylonitrile actif en catalyse. De ce fait, pour cette étude, le trimère **III**₃ sera utilisé tel quel, en espérant que la coordination du soufre soit suffisamment labile pour permettre la formation du complexe κ -N-acrylonitrile.



Suite aux travaux réalisés lors du chapitre 3 concernant la synthèse des complexes indolyles, un protocole de synthèse d'un complexe cationique a été mis en place (Schéma 76). De la même façon que pour la synthèse du complexe iodé, le précurseur de palladium $[PdCl_2(NCMe)_2]$ est activé par la double abstraction du chlore à l'aide de deux équivalent de $AgBF_4$. Le but étant de préparer le complexe Pd-NCMe, l'acétonitrile remplace le dichlorométhane en tant que solvant. Le sel d'argent est alors éliminé par filtration et l'espèce dicationique de palladium générée est transférée sur une solution de **I-N** en solution dans le CH_2Cl_2 .

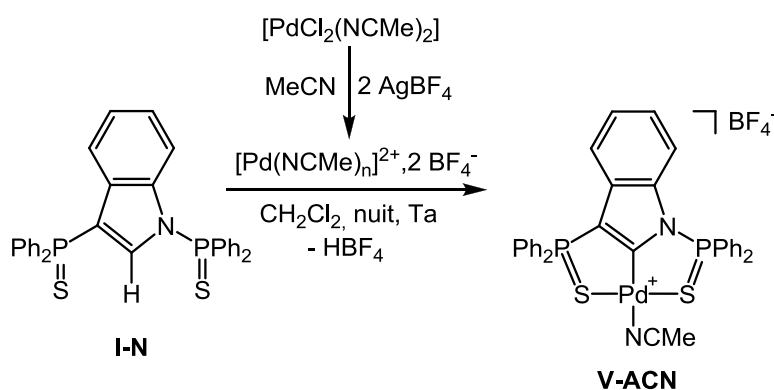


Schéma 76 : Synthèse d'un complexe cationique indolyle de palladium **V-ACN**.

Lors de la préparation du complexe **V-I** au chapitre précédent, l'acétonitrile n'était pas utilisé comme solvant, et le complexe cationique **V⁺** intermédiaire observé par 4 signaux en spectroscopie RMN ^{31}P n'était pas isolé. Dans le cas présent, deux pics relativement bien résolus à 73,5 et 48,3 ppm apparaissent sur le spectre RMN ^{31}P du milieu réactionnel pour **V-ACN**. Ils sont alors très proches de ceux de **V⁺** avec 74,3, 72,6, 48,3 et 48,1 ppm. De plus, lorsque quelques gouttes d'acétonitrile sont ajoutées dans la solution de **V⁺**, l'apparition de deux signaux à 72,8 et 48,5 ppm suggère la coordination de MeCN et donc la formation du complexe **V-ACN**. Après précipitation, lavage au pentane, et séchage sous vide, seul des traces résiduelles d'acétonitrile sont observables sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C . Le spectre RMN ^{31}P voit de nouveau apparaître les 4 pics du complexe **V⁺**. Ceci indique que le caractère pontant des soufres de ces complexes SCS facilite l'évaporation de l'acétonitrile lors du traitement du complexe. Contrairement aux complexes de Zargarian **138** et **139a** où aucun élément ne permet l'oligomérisation de la structure cationique. L'état cationique oligomère du complexe indolye présent est alors envisagé. Une fois encore, l'ajout de quelques gouttes d'acétonitrile permet le retour aux deux signaux de **V-ACN**.

La résolution par diffraction des rayons X des cristaux obtenus par diffusion d'une solution d'acétonitrile/dichlorométhane dans du pentane confirme la structure supposée en présence d'un excès de nitrile.

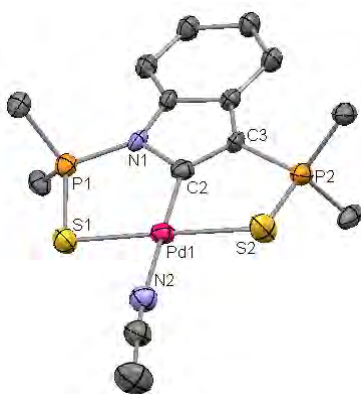


Figure 34 : Structure cristallographique du complexe **V-ACN**.

L'étude cristallographique confirme les remarques précédentes concernant la structure pince du complexe **V-ACN**. Le palladium est de géométrie plan-carré. La distance des liaisons N1-C2 et C2-C3 diffère de 0,13 Å ce qui est cohérent avec les observations faites pour le complexe cationique **V-PPh₃**. La longueur de la liaison C2-Pd est du même ordre de grandeur

que pour l'ensemble des structures pince de la série (1,950(3) Å). La longueur de la liaison Pd-N2 de 2,077(3) Å est cohérente avec une liaison simple du nitrile sur le palladium.¹²

iii. $\{PdNCMe[IndMe(Ph_2P=S)_2]\}^+\{BF_4\}^-$

Le même protocole que pour la préparation du complexe indolyle est appliqué au pro-ligand **I-Me** (Schéma 77).

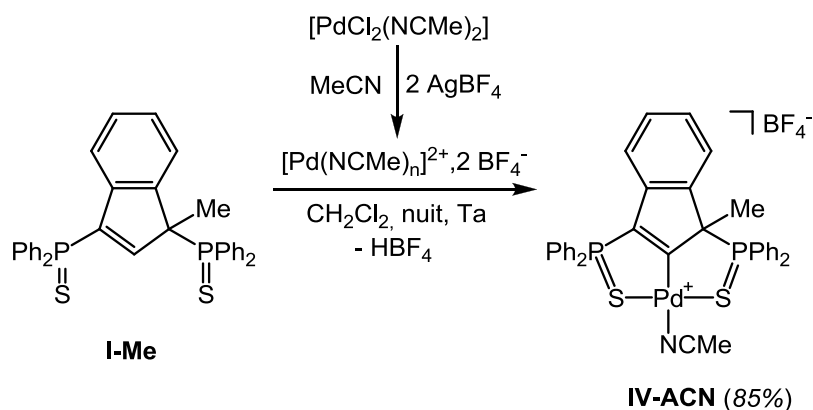


Schéma 77 : Synthèse d'un complexe cationique méthylindényle de palladium **IV-ACN**.

Après génération de l'espèce di-cationique de palladium dans l'acétonitrile, le sel d'argent formé AgCl est éliminé par filtration. L'espèce dicationique de palladium est alors transférée sur une solution de **I-Me** dans le dichlorométhane. Après une nuit, un nouveau complexe est observé avec l'apparition de deux nouveaux signaux en spectroscopie RMN ^{31}P à 60,1 et 49,9 ppm. De nouveau, après traitement, les spectres RMN 1H et ^{13}C , ainsi que l'analyse I-R, ne permettent pas de conclure quant à la coordination de l'acétonitrile sur le palladium. Aucun signal correspondant à 3 protons n'est observé dans la zone de l'acétonitrile coordonné sur le palladium (aux environs de 2,1-2,5 ppm), ni aucune bande de vibration CN en IR. Étrangement, l'espèce pince cationique générée **IV-ACN** ne correspond pas en RMN ^{31}P à celle préparée en l'absence d'acétonitrile pour la formation du complexe carbonyle **IV-CO**, le **IV_n**. L'ajout de PPh_3 conduit à la formation du complexe **IV-PPh₃** (vu au chapitre 2) visible en spectroscopie RMN ^{31}P avec ses trois signaux caractéristiques.¹³ Par conséquent, il est

¹² Pour des exemples de complexes pince Pd-NCMe caractérisés par diffraction des rayons X voir : a) Julia-Hernandez F., Arcas A., Bautista D., Vicente J., *Organometallics*, **2012**, 31, 3736 ; b) Musa S., Shpruhman A., Gelman D., *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 699, 92 ; pour des exemples de distances Pd-N plus générales voir : c) Wu H-R., Liu Y-H., Peng S-M., Liu S-T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3152 ; Burgarcic Z., Petrovic B., Zangrando E., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2650.

¹³ Signaux RMN ^{31}P du complexe **IV-PPh₃** : δ_{ppm} 59.3 (dd, $J=30.5$ Hz, $J=4.1$ Hz, P_1), 53.8 (dd, $J=46.7$ Hz, $J=4.1$ Hz, P_2), 18.7 (dd, $J=46.6$ Hz, $J=30.5$ Hz, P_3).

raisonnable de proposer une structure oligomérique du même type que pour le complexe indolyle **V-ACN**.

iv. Remarque pour les complexes cationiques

Finalement, les complexes de palladium cationiques indolyle et indényle préparés en vue de l'hydroamination catalytique présentent peu ou pas d'acétonitrile coordonné. De ce fait, les nominations initialement prévues **IV-ACN** et **V-ACN** ne sont pas rigoureuses et seront remplacées par **IV⁺** et **V⁺** plus appropriés aux complexes réellement engagés dans l'étude catalytique.

3. Mise en place du protocole catalytique et résultats

Les travaux de Zargarian ont servi de point de départ à la mise en place du protocole catalytique.^{11c} Les réactions auront donc lieu à 50 °C pendant 3 heures. L'amine utilisée sera la morpholine qui est la plus active pour le couplage avec l'acrylonitrile. En raison de la très faible solubilité des complexes indényle, indolyle et indénylidène dans le toluène utilisé par Zargarian, le solvant de réaction sera le CDCl₃. En plus d'améliorer la solubilité, ce solvant permettra le contrôle direct de l'avancement de la réaction par spectroscopie RMN ¹H.

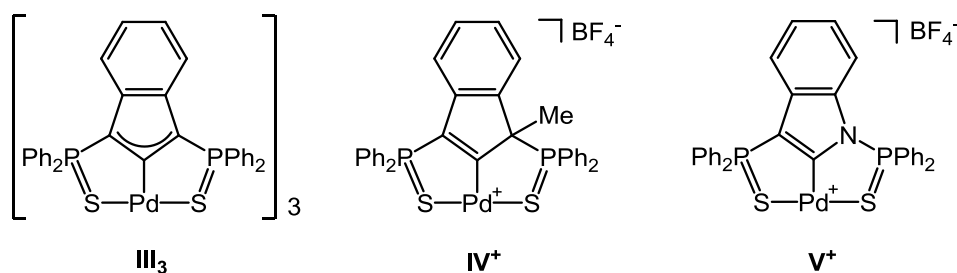
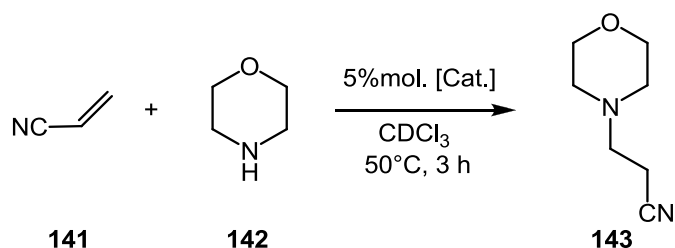


Figure 35 : Complexes indénylidène **III₃**, indényle **IV⁺** et indolyle **V⁺** utilisés pour la catalyse d'hydroamination d'alcène.

Lors des premiers essais avec les catalyseurs cationiques, des problèmes de répétabilité ont été rencontrés, alternant entre d'excellents rendements de couplage et des rendements médiocres. C'est ainsi que les protocoles de lavage des catalyseurs ont été mis en place. Suite aux traitements rigoureux des catalyseurs et l'utilisation de sels d'argent de qualité optimale, les problèmes de répétabilité ont cessé. Le tableau suivant présente donc les résultats

d'expériences réalisées deux fois et pour des lots de catalyseurs différents dans le cas des complexes cationiques.



entrée	[Cat.]	%
1	IV⁺	65
2	V⁺	19
3	III₃	10
4 ^a	139b	100
5 ^a	140	100

Tableau 9 : Résultats finaux pour l'étude d'hydroamination d'acrylonitrile (% = conversion calculé par RMN ¹H).

^a Résultats obtenus par Zargarian dans le toluène.

Les résultats finaux pour l'addition de l'acrylonitrile sur l'aniline catalysée par les complexes pince SCS de palladium sont présentés dans le Tableau 9. Une tendance globale peut alors être dégagée de ces résultats. En effet, le complexe le plus actif s'avère être le complexe indényle identifié comme étant le plus pauvre en densité électronique. Tandis que le moins actif se trouve être le trimère indénylidène, le plus riche. Le complexe indolye, désormais reconnu comme étant un complexe intermédiaire des deux précédents, structuralement et électroniquement, montre une activité légèrement supérieure à l'indénylidène et inférieure à l'indényle. En plus de confirmer le classement des propriétés électroniques établies plus tôt dans le chapitre, ces résultats sont cohérents avec le mécanisme proposé par Zargarian au Schéma 75. En effet, en abaissant la densité électronique du palladium, l'activation électrophile de l'acrylonitrile est améliorée, ce qui facilite l'attaque nucléophile de la morpholine sur la double liaison.

Il aurait été cependant souhaitable de confirmer ces résultats avec une ou deux autres amines. Malheureusement l'utilisation d'une amine moins nucléophile comme l'aniline ne conduit à aucune conversion. De plus, le système développé par Zargarian montre une activité beaucoup plus importante (entrées 4 et 5). L'objectif d'observer une tendance dans l'activité

des systèmes ayant été clairement établie, et au vu de la faible activité des complexes SCS étudiés ici, ces travaux catalytiques n'ont pas été approfondis.

Un autre système catalytique impliquant l'utilisation de complexe neutre, mieux défini serait souhaitable pour une meilleure comparaison de la réactivité des trois systèmes indényle, indolyle et indénylidène. De plus, un mode d'activation catalytique différent pourrait être intéressant, en particulier avec une activation de type nucléophile.

C. Allylation catalytique d'imines

Dans cette dernière partie, les trois plateformes de palladium ont été utilisées pour l'allylation catalytique d'imines.

1. Introduction

L'allylation d'imine est un procédé très important de la synthèse organique car au-delà de la création d'une liaison C-C, elle permet également la formation d'une fonction amine.¹⁴ C'est pourquoi, au même titre que l'allylation des carbonyles (cétone, aldéhydes), cette réaction a été très étudiée ces trente dernières années. L'utilisation d'une simple imine N-R présente notamment l'inconvénient d'une réactivité vis-à-vis des nucléophiles limitée en raison d'un caractère bien moins électrophile que pour ses analogues carbonyles. Ainsi, la majorité des exemples de la littérature font appel à des imines fonctionnalisées par des groupements attracteurs (phényle, tosyle,...), augmentant leur caractère électrophile. Lors de l'étude à suivre, l'imine utilisée sera la phényltosylimine (**145**). De la même manière, l'allyl-métallique utilisé pour cette étude sera l'allyl(tributyl)étain (**144**).

¹⁴ a) Yamamoto Y., Asao N., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2207 ; b) Yus M., Gonzales-Gomez J. C., Foubelo F., *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 7774 ; c) Kobayashi S., Mori Y., Fossey J. S., Salter M. M., *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2626.

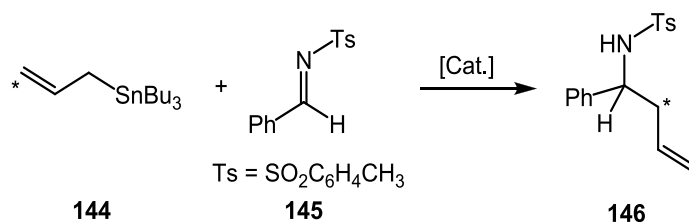


Schéma 78 : Représentation schématique de l'allylation d'imine.

À ce jour, de nombreux systèmes catalytiques ont été développés, les plus utilisés étant certainement les métaux de transition et les acides de Lewis. Parmi les plus connus, les complexes bis-allyl de palladium (II) ont montré une activité très importante et ont de ce fait été très largement étudiés.

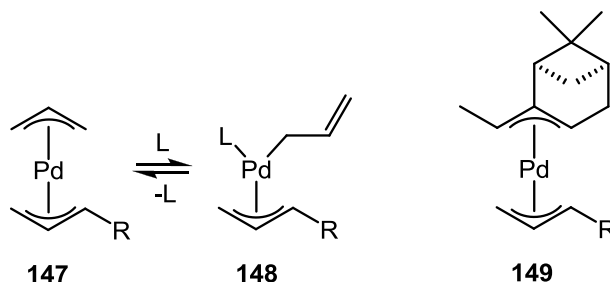


Figure 36 : Exemples de complexes bis-allyl de palladium utilisés pour l'allylation d'imine catalytique.

Si la coordination η^3 du ligand allyle est la plus commune sur le palladium, les études ont montré que sous cette forme de type π -donneur, l'allyle montre un caractère électrophile et est sujet aux attaques nucléophiles. Ainsi, la coordination η^1 -allyle serait la configuration permettant l'attaque nucléophile d'une imine (ou d'un aldéhyde). Ce catalyseur présente toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être sélectif dans le cas où plusieurs groupements électrophiles seraient présents.¹⁵ De plus, il est également sujet au couplage entre allyles par élimination réductrice. Szabó a alors décrit le système optimal pour l'allylation d'imines¹⁶ :

- avec un ligand spectateur tridenté, un ligand pince, forçant la coordination η^1 de l'allyle sur le seul site de coordination libre du palladium

¹⁵ a) Nakamura H., Bao M., Yamamoto Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3208 ; Solin N., Narayan S., Szabó K. J., *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 1686 ; Solin N., Narayan S., Szabó K. J., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 909.

¹⁶ a) Solin N., Kjellgren J., Szabó K. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3656 ; b) Solin N., Kjellgren J., Szabó K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7026 ; c) Wallner O., Olsson V. J., Eriksson L., Szabó K. J., *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 1767 ; d) Wallner A. O., Szabó K. J., *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 6976.

- un système riche pour augmenter la densité électronique du métal et favoriser le caractère nucléophile de l'allyle
- un ligand fortement coordonné pour limiter les risques d'échange de ligand
- enfin un élément coordonné en *trans* de l'allyle peu enclin à l'élimination réductrice pour limiter les risques de couplage C-C interne.

L'activité des quatre systèmes pince PCP et POCOP de palladium **150**, **151** et **152**, ainsi que **153** pour une étude de catalyse énantiosélective, a alors été étudiée (Figure 37).

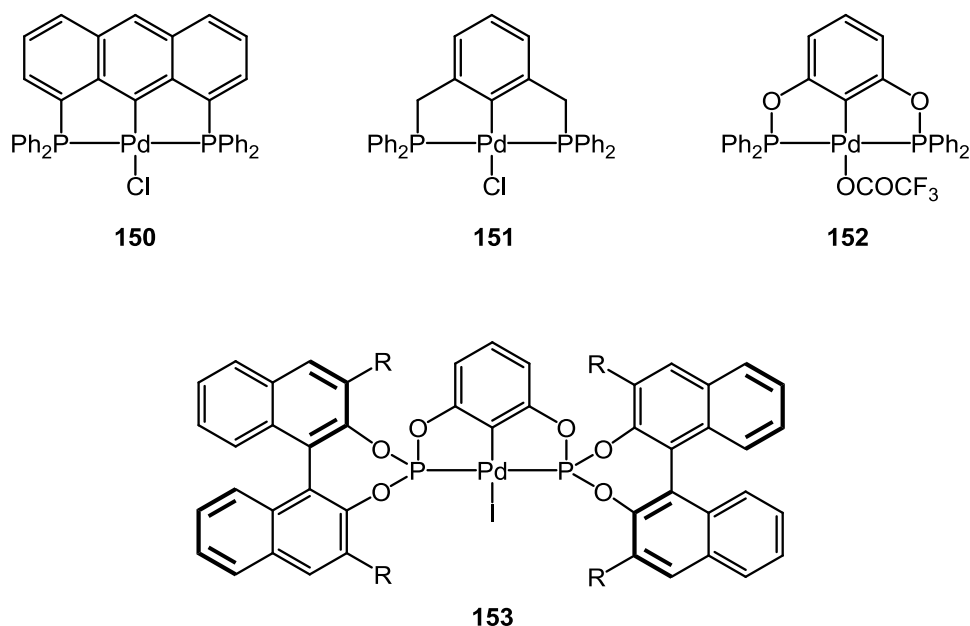


Figure 37 : Séries de complexes pince de palladium utilisé par Szabó pour l'allylation d'imine.

Les complexes ci-dessus ont alors montré une bonne activité avec des rendements allant jusqu'à 95% pour **152**, après 21 heures à 60 °C, pour un couplage entre **144** et la sulfonimine (PhCH=NSO₂Ph). L'induction asymétrique montre quant à elle un excès énantiomérique maximum de 59 % lorsque R = Me. Szabó a également mis en évidence qu'au-delà de la nécessité d'avoir un système riche en électrons pour une meilleure activation nucléophile la présence d'un co-ligand labile est très importante. Ainsi le complexe **152** présente un co-ligand plus labile que les complexes **150** et **151**, plus riches en densité électronique, et possède donc une meilleure activité catalytique (95 % contre 66 et 69 % respectivement). Suite à l'étude du mécanisme, Szabó propose une première étape correspondante à la transmétallation de l'allyle de l'étain vers le palladium pour la formation d'un complexe **Allyl-Pd** (Schéma 79). La présence d'un ligand labile sur le complexe pince de départ

faciliterait cette transmétallation, ce qui est alors en accord avec le fait que le complexe acétate **152** ait une meilleure activité que les complexes halogénés **150** et **151**, outre le fait qu'il ait également une densité électronique plus faible.

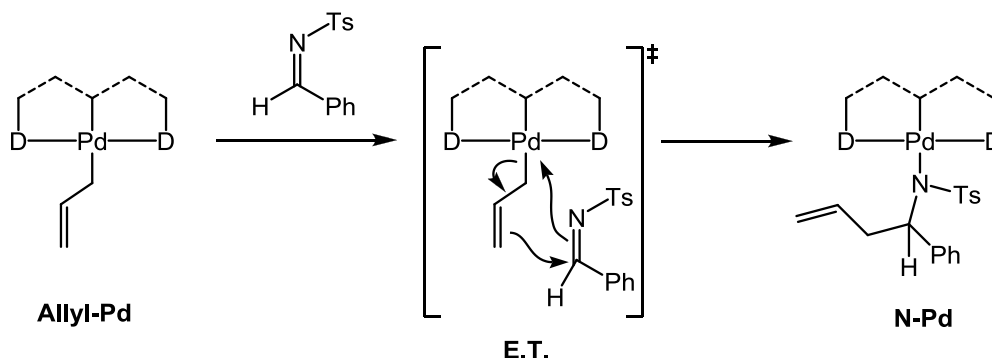


Schéma 79 : Présentation schématique du mécanisme proposé pour l'allylation nucléophile d'imine.

Les études stœchiométriques ont alors confirmé la faisabilité de la transmétallation, et le complexe η^1 du type **Allyl-Pd** est identifié par spectroscopie RMN. À l'échelle catalytique, Szabó propose ensuite l'approche de l'imine permettant l'attaque nucléophile de l'allyle sur le carbone électrophile (**E.T.**). Pour finir le cycle, le complexe amido **N-Pd** serait libéré par une nouvelle transmétallation de l'allyl reformant **Allyl-Pd** et la formation d'un complexe amido-étain, donnant l'amine désiré après hydrolyse du milieu.

Ainsi, si l'étape déterminante se situe au moment de la transmétallation, alors un centre métallique pauvre en densité électronique augmentera l'activité catalytique. Si l'étape déterminante se situe lors de l'attaque nucléophile de l'allyl sur l'imine, alors un centre métallique riche donnera de meilleurs résultats. Au vu de ces observations, il a semblé intéressant de tester l'activité de notre panel de complexe pince SCS pour cette réaction.

2. Préparation des catalyseurs

Par rapport à l'hydroamination précédente, un avantage de l'allylation d'imines dans le système de Szabó est de montrer de bonnes conversions avec les complexes halogénés, même si ce ne sont pas les plus actifs. Il sera alors plus aisé de préparer, de manière reproductible, la série de complexe méthylindényle, indolyle et indénylidène de palladium avec le même co-ligand, ce qui est très important dans l'optique de comparer leurs activités catalytiques.

Ainsi deux séries ont été préparées avec le chlore et l'iode en tant que co-ligand (Figure 38). Pour une meilleure solubilité et prévenir d'éventuelles réactions parasites indésirables, le contre-ion $i\text{Pr}_2\text{EtNH}^+$ du complexe indénylidène chlorure **III-Cl** est remplacé par le $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ **III-Cl'**.¹⁷ La préparation du complexe **III-I** est réalisée directement à partir de **III-Cl'** en présence de 2 équivalents d'iodure de potassium. De la même manière, le complexe iodure **IV-I** est préparé à partir de **IV-Cl** en présence de cinq équivalents d'iodure de potassium.

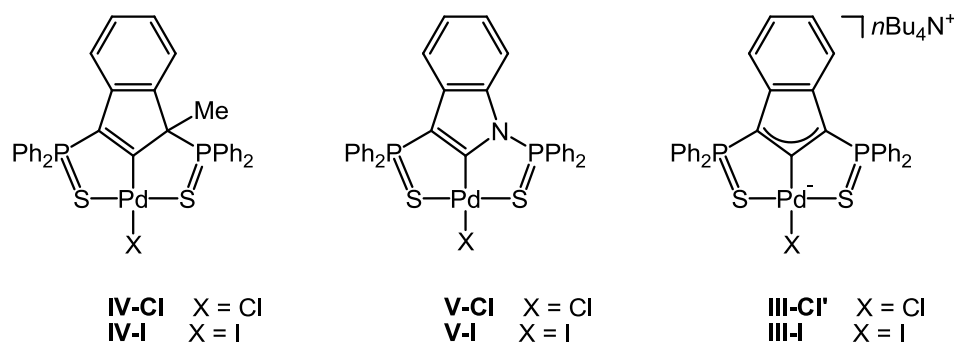


Figure 38 : Séries de complexes Méthyle-indényle, Indolyle et Indénylidène de palladium(II) pour l'étude et la comparaison de réactivité d'allylation catalytique d'imine.

Type de structure	Méthyle-indényle		Indolyle		Indénylidène	
X	Cl (IV-Cl)	I (IV-I)	Cl (V-Cl)	I (V-I)	Cl (III-Cl')	I (III-I)
^{31}P δppm	59,7 - 51,6	63,7 - 60,1	74,1 - 50,6	81,1 - 58,6	44,5	51,3
^{13}C C2 δppm	191,7	198,2	167,4	177,4	165,9	175,2

Tableau 10 : Principales données de spectroscopie RMN ^{31}P et ^{13}C pour les complexes testés en catalyse.

Les données de spectroscopie RMN caractéristiques de chaque complexe sont réunies dans le Tableau 10. Il est alors possible d'observer l'influence de l'halogène sur les déplacements chimiques de chaque type de structure comme discuté lors du chapitre précédent dans le cas de l'étude de complexation du pro-ligand indole **I-N**. De plus, les déplacements chimiques des carbones C2 suivent une tendance qui respecte l'ordre établi lors de l'étude au monoxyde de carbone. En effet, en toute logique, le carbone central du système pince SCS le plus déblindé est celui du système indényle le plus pauvre en électrons. Alors que le système avec la densité électronique la plus importante blinde le signal du C2 qui se trouve déplacé vers les hauts

¹⁷ Pour le protocole de synthèse du complexe **III-Cl'** voir : Oulié P., Nébra N., Ladeira S., Martin-Vaca B., Bourissou D., *Organometallics*, **2011**, 30, 6416.

champs. Le système indolye montre des signaux C2 intermédiaires, même si ceux-ci sont particulièrement proches des signaux du système indénylidène.

3. Mise en place du système catalytique et résultats

S'inspirant des travaux de Szabó, les réactions ont été réalisées dans un premier temps dans le THF à 60 °C pendant 21 heures. Le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé et extrait à l'éther. La conversion est déterminée par spectroscopie RMN ^1H par comparaison des signaux de la tosylamine et du produit d'arrivée.

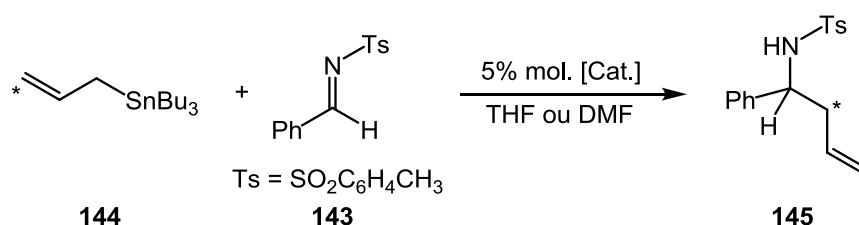


Schéma 80 : Réaction d'addition d'allyle sur la tosylimine catalysée par les complexes pince SCS de palladium.

entrée	cat. ^a	solvant ^b	T ^c	durée ^d	% . conv. ^e	% . isolé
1	IV-I	THF	60	21	18	-
2	V-I	THF	60	21	21	-
3	III-I	THF	60	21	18	-
4	IV-Cl	THF	60	21	59	-
5	V-Cl	THF	60	21	51	-
6	III-Cl'	THF	60	21	72	63
7	III-Cl'	DMF	60	21	94	88
8	IV-Cl	DMF	40	21	63	51
9	V-Cl	DMF	40	21	41	33
10	III-Cl'	DMF	40	21	88	83
11	IV-Cl	DMF	40	5	37	26
12	V-Cl	DMF	40	5	39	27
13	III-Cl'	DMF	40	5	70	61

^a catalyseur à 5% mol. ; ^b solvant : 1,5 mL ; ^c température en celsius ; ^d en heure ; ^e conversion déterminée selon l'étude RMN après hydrolyse et extraction.

Tableau 11 : Comparaison de réactivité des complexes pince SCS de palladium pour l'allylation catalytique d'imine (les expériences ont été réalisées en duplicat et les résultats moyennés).

Le Tableau 11 regroupe l'ensemble des résultats obtenus avec l'allyltributylétain **144** et la phényltosylimine **145** en présence de 5% molaire de catalyseur de palladium. Les premiers

tests réalisés dans le THF (entrées 1 à 6) permettent de discriminer les complexes iodures **IV-I**, **V-I** et **III-I** qui montrent une activité significativement plus faible que les homologues chlorures **IV-Cl**, **V-Cl** et **III-Cl'**. Par conséquent, l'étude se poursuit avec les complexes chlorures. Le changement de solvant pour le DMF augmente considérablement le taux de conversion, avec un rendement quasi-quantitatif pour le complexe **III-Cl'**, dans les mêmes conditions que précédemment, à 60 °C pendant 21 heures (entrée 9). Des conditions plus douces, 40 °C, permettent de conserver de bons résultats.

Il est important de noter que lors de l'utilisation des complexes indolyles **V-I** et **V-Cl**, le milieu réactionnel devient noir. Ceci est attribué à une dégradation du catalyseur indolyle en Pd(0). En effet, après 5 heures, les catalyseurs indolyle **V-Cl** et indényle **IV-Cl** présentent un rendement similaire, tandis qu'après 21 heures, **V-Cl** ne montre aucune progression quand **IV-Cl** continue la catalyse avec un rendement quasiment doublé. Par conséquent, il est possible de considérer qu'après 5 heures, le catalyseur indolyle est totalement dégradé, alors que les catalyseurs indényles et indénylidènes (**IV-Cl** et **III-Cl'**), plus robustes, poursuivent la catalyse jusqu'à l'hydrolyse du milieu. Malgré ces observations, au vu des résultats obtenus après 5 heures à 40 °C, et en tenant compte de la dégradation de **V-Cl**, il est possible de dégager une tendance de réactivité. Ainsi, la structure indénylidène (**III-Cl'**) qui possède la plus haute densité électronique, est la plus active pour l'allylation d'imine. Le catalyseur indényle (**IV-Cl**), le moins riche en densité électronique, possède la plus faible activité. Les résultats concernant le complexe indolyle de palladium est à considérer avec précaution, même si après 5 heures, il semblerait qu'il ait une meilleure activité que l'indényle (entrées 11 et 12).

4. Interprétation des résultats et conclusion

Szabó a proposé un mécanisme en 2 étapes pour cette réaction d'allylation d'imine. La première étape serait la transmétallation de l'allylétain vers le palladium. La seconde serait l'attaque nucléophile de l'allyle sur l'imine. Dans le cas où cette deuxième étape serait déterminante, un centre métallique riche aurait une meilleure activité catalytique. Celui-ci augmenterait alors le caractère nucléophile de l'allyle et faciliterait l'attaque de l'électrophile. Les résultats de l'étude menée sur l'activité des structures indényle, indolyle et indénylidène sont cohérents avec ces observations. La différence observée entre les complexes iodures et chlorures pourrait être liée à l'étape de transmétallation, et la formation d'un halogénure

d'étain serait alors plus favorable au chlore d'un point de vue thermodynamique et cinétique. Enfin, le complexe indénylidène chlore **III-Cl'** montre une activité significativement meilleure que les complexes chlorés de Szabó.¹⁸

D. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la comparaison des trois structures pince mises au point au cours de cette thèse. Dans un premier temps, les comparaisons structurale et spectroscopique des complexes triphénylphosphines, n'ont pas permis de mettre en évidence une différence d'influence des ligands pince sur le complexe de palladium. Il a alors été mis au point un procédé de comparaison des propriétés de donation d'électrons du ligand sur le centre métallique par spectroscopie Infra-Rouge, à l'aide de la formation de complexes carbonyles. Le complexe pince indénylidène est apparu le plus riche en densité électronique. À l'opposé, le complexe méthylindényle est identifié comme étant le plus pauvre. Enfin, comme envisagé, le complexe indolye a montré des propriétés électroniques intermédiaires. Pour mettre ces observations en pratique, deux réactions catalytiques ont été mis en place.

La première réaction testée a été l'hydroamination de l'acrylonitrile. Malgré des problèmes évidents d'identification des complexes cationiques utilisés pour la catalyse, les résultats obtenus sont cohérents avec le classement des propriétés électroniques réalisé auparavant. Ainsi, supposant la présence d'un mécanisme d'activation électrophile, le complexe méthylindényle, le plus pauvre en densité électronique, est le catalyseur le plus efficace pour cette réaction. De la même façon, le complexe indénylidène est le catalyseur le moins actif.

Ensuite, la deuxième réaction testée a été l'allylation d'imines avec l'utilisation d'allyltributylétain. Dans ce cas, la dégradation des catalyseurs indolyes n'a pas permis d'établir un classement précis sur l'ensemble des trois plateformes, mais une tendance a tout de même pu être dégagée. En effet, le système indénylidène, le plus riche en densité électronique, a été significativement plus actif que le système indényle, le plus pauvre. Ces résultats sont alors cohérents avec la proposition de mécanisme impliquant un mode d'action

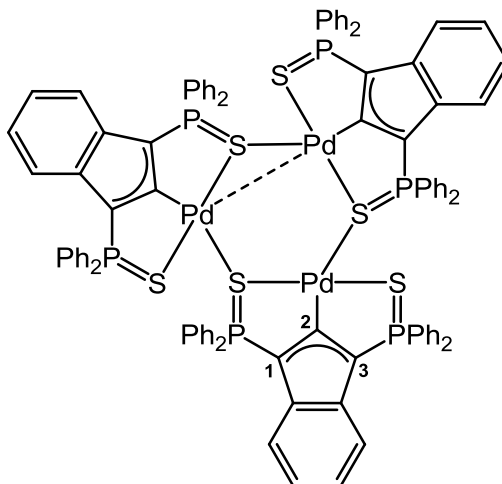
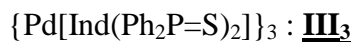
¹⁸ Comparaison des rendements isolés pour des réactions réalisées dans le DMF : 61 % après 5 heures à 40°C pour **III-Cl'** contre 66% après 17 heures à 60°C pour **150**.

opposé au système précédent et dont l'étape déterminante serait l'activation nucléophile de l'allyl coordonnée au palladium.^{19,16b,d}

En résumé, les tendances observées pour la réactivité des trois types de plateforme pince SCS de palladium sont en parfait accord avec l'étude spectroscopique réalisée. Et chaque type de ligand pince développé dans cette thèse, bien que n'ayant pas d'influence structurale sur le palladium, influe de manière significative sur sa réactivité.

¹⁹ Il est à noter que dans le cas de l'allylation d'aldéhydes (+ coordinante que les imines), des mécanismes impliquant plutôt une activation électrophile de l'aldéhyde ont été proposées : a) Piechaczyk O., Cantat T., Mezailles N., Le Floch P., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4228.

Partie expérimentale



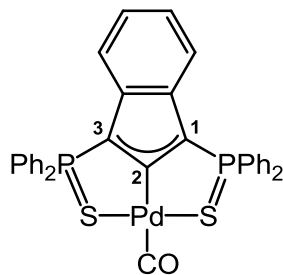
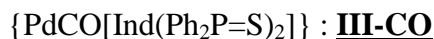
An orange suspension containing $\{\text{PdCl}[\text{IndH}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]\}$ (**II-Cl**) (300.0 mg, 0.43 mmol) and 5.0 equiv. of polystyrene supported diisopropylethylamine (PS-DIEA) (725.7 mg, 1.50 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) was stirred 5 h at rt. The PS-DIEA.HCl ammonium salts were removed by filtration on a column of SiO_2 using a 1/1 CH_2Cl_2 /acetone mixture as eluent. After solvent evaporation and drying under vacuum for 2 days, complex **III**₃ was isolated as an orange powder (235.0 mg, 83%). Slow diffusion of Et_2O (40 mL) into a CH_2Cl_2 solution of complex **III**₃ (20 mL) at rt afforded crystals suitable for X-ray diffraction analysis.

Mp : 264–265 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 42.7 (br).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 7.94–7.45 (m, 24H), 7.41–6.92 (m, 36H), 6.85 (br, 6H), 6.61 (br, 6H).

HRMS : (ESI) calcd for **III**₃ ($\text{C}_{99}\text{H}_{72}\text{P}_6\text{Pd}_3\text{S}_6$): 1955.96110 ; found 1955.9712.



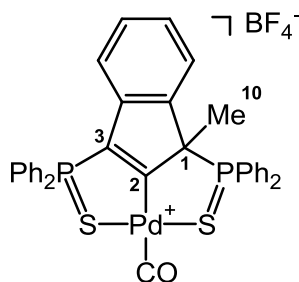
III₃ (25 mg, 0.013 mmol) was dissolved in CDCl_3 (0.7 mL) in a pressure NMR tube and then, carbon monoxide (5 bars) was added. A full conversion was observed by ^{31}P NMR.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 47.1 (s, $P_{1,2}$).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 7.92–7.87 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 7.57–7.53 (m, 4H, $\text{H}_{\text{para}}\text{PhP}$), 7.50–7.46 (m, 8H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 7.20–7.17 (m, 2H, $\text{H}_{5,8}$), 6.90–6.87 (m, 2H, $\text{H}_{6,7}$).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 179.9 (t, $J(\text{P},\text{C}) = 16$ Hz, C_{CO}), 171.8 (t, $J(\text{P},\text{C}) = 30$ Hz, C_2), 137.4–137.1 (m, 2C, C_4 & C_9), 132.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 132.1–132.0 (m, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 131.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 84$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 128.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho/meta}}\text{PhP}$), 118.7 (benzo), 117.2 (benzo), 105.5 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 128$ Hz, 18 Hz, C_1 & C_3).

IR (CDCl_3) : $\nu_{\text{CO}} = 2121 \text{ cm}^{-1}$.

$\{\text{PdCO}[\text{IndMe}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]\} \{\text{BF}_4\}$: **IV-CO**

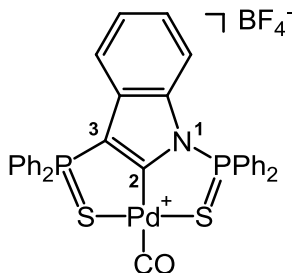
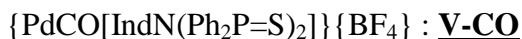
A solution of AgBF_4 (10 mg, 0.05 mmol) in THF (2 mL) was transferred on **IV-Cl** (30 mg, 0.043 mmol) in a shlenk and then the mixture was stirred 1h at rt in the dark. The mixture was filtered in order to eliminate the white precipitate. The cationic product was isolated by evaporating of the solvent. CD_2Cl_2 (0.7 mL) was then added and the solution was transferred in a pressure NMR tube and carbon monoxide (5 bars) was added. A full conversion was observed by ^{31}P NMR.

$^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 60.5 (s, P_1), 54.5 (s, P_2).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 7.99–7.94 (m, 2H, PhP), 7.89–7.85 (m, 1H, PhP), 7.80–7.68 (m, 5H, benzo & PhP), 7.64–7.60 (m, 3H, benzo & PhP), 7.55–7.49 (m, 3H, benzo & PhP), 7.45–7.39 (m, 2H, benzo & PhP), 7.35–7.29 (m, 3H, benzo & PhP), 7.23–7.16 (m, 4H, benzo & PhP), 6.86–6.85 (m, 1H, benzo), 2.06 (d, $J(\text{P},\text{H}) = 18$ Hz, 3H, H_{10}).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 189.8 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 21$ Hz, 8 Hz, C_2), 176.7–176.4 (m, C_{CO}), 147.0 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 101$ Hz, 9 Hz, C_3), 145.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz, C_9), 141.9 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 18$ Hz, 3 Hz, C_4), 135.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 135.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 134.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 134.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 133.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 132.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 132.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 131.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 130.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 130.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 130.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 129.9 (benzo), 128.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 127.5 (benzo), 124.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 82$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 123.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 86$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 123.3 (benzo), 121.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 72$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 120.8 (benzo), 120.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 81$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 75.5 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 48$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 18$ Hz, C_1), 20.4 (C_{10}).

IR (CD_2Cl_2) : $\nu_{\text{CO}} = 2161 \text{ cm}^{-1}$.



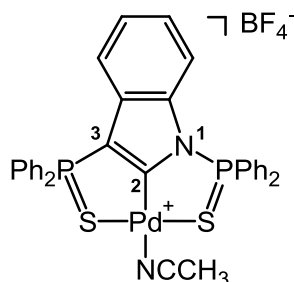
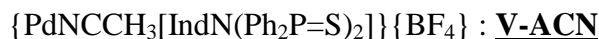
A solution of AgBF_4 (8 mg, 0.04 mmol) in CH_2Cl_2 (0.8 mL) was transferred over **V-I** (25 mg, 0.032 mmol) in a shlenk in order to generate the cationic species. The mixture was stirred 1 h at rt in the dark. A yellow solution was obtained with a white precipitate. The solution was then filtered in a pressure NMR tube and carbon monoxide (5 bars) was added. A full conversion was observed by ^{31}P NMR.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 76.7 (s, P_1), 52.3 (s, P_2).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 7.94–7.83 (m, 8H, PhP), 7.81–7.78 (m, 2H, PhP), 7.76–7.72 (m, 6H, PhP), 7.68–7.65 (m, 4H, PhP), 7.29–7.24 (m, 2H, benzo), 7.18–7.15 (m, 1H, benzo), 6.84–6.82 (m, 1H, benzo).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 176.4 (t, $J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz, C_{CO}); 166.8 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 38$ Hz, 17 Hz, C_2), 141.5 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz, 4 Hz, $\text{C}_{4/9}$), 136.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 134.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 132.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 132.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 131.2 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, 5 Hz, $\text{C}_{4/9}$), 130.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 129.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 125.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 88$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 125.2 (benzo), 125.0 (benzo), 123.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 97$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 119.3 (benzo), 112.2 (benzo).

IR (CD_2Cl_2) : $\nu_{\text{CO}} = 2151 \text{ cm}^{-1}$.



A solution of AgBF_4 (360 mg, 1.85 mmol) in dry CH_3CN (7 mL) was added to a solution of $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (236 mg, 0.91 mmol) in dry CH_3CN (3 mL) at rt in the dark. A white precipitate was immediately formed. After 1h stirring, the yellow mixture obtained was filtered and transferred on a solution of N-3-bis(thiophosphino)Indole **I-N** (500 mg, 0.91 mmol) in dry CH_2Cl_2 (10 mL). The mixture was stirred overnight, and a white-brown precipitate was rapidly formed in an orange solution. Solvents were evaporated and the product was extracted with CH_2Cl_2 (4 x 15 mL). Finally, the cationic complex was precipitated and washed with pentane (about 100 mL). A red-orange solid was isolated (380 mg, 57%).

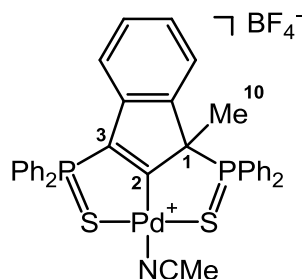
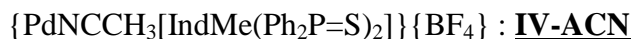
Mp : 256–258 °C (deg.)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 73.3 (s, P_1), 48.3 (s, P_2).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 7.87–7.82 (m, 10H, PhP), 7.73–7.64 (m, 6H, PhP), 7.64–7.58 (m, 4H, PhP), 7.18–7.10 (m, 2H, benzo), 7.07–7.02 (m, 1H, benzo), 6.75–7.0 (m, 1H, $\text{H}_{5/8}$), 2.27 (bs, 2H, CH_3CN).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ_{ppm} 178.3–178.2 (m, C_2), 141.3 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 10.4, 2.9$ Hz, C_4), 136.2–136.0 (m, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 135.1–134.9 (m, $\text{C}_{\text{para}}\text{PhP}$), 132.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.9$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 132.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.2$ Hz, $\text{C}_{\text{meta}}\text{PhP}$), 131.0 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 14.1, 5.0$ Hz, C_9), 130.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 14.1$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 130.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 14.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{PhP}$), 125.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 84.6$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 124.7 (C_8), 124.4 (C_6), 123.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 95.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{PhP}$), 121.5 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 118.8 (C_5), 112.2 (C_7), 3.7 (CH_3CN).

HRMS : calcd for $[\text{M}]^+ = \text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2^{106}\text{Pd}^+$: 695.01202 ; found : 695.0126.



Dry acetonitrile (10 mL) was added to a mixture of $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (184 mg, 0.71 mmol) and AgBF_4 (277 mg, 1.42 mmol) in the dark. After 1 h, the solution was filtered and transferred on a solution of 1,3-bis(thiophosphinoyl)methylindene **I-Me** (400 mg, 0.71 mmol) in dry CH_2Cl_2 (10 mL). Then, the solution was concentrated to approximately 5 mL. At this point, a yellow-orange solid precipitated and was washed by addition of pentane (about 60 mL). The cationic complex was extracted with CH_2Cl_2 (30 mL). Evaporation of the solvent allowed the isolation of a pure orange solid (480 mg, 85%).

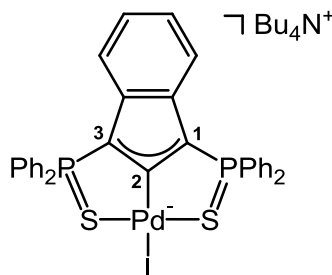
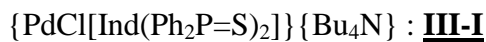
Mp : 172–175 °C (deg.).

$^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 60.1 (s, P_1), 49.5 (s, P_2).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 7.99–7.94 (m, 2H, PhP), 7.88–7.83 (m, 2H, PhP), 7.78–7.67 (m, 7H, PhP), 7.64–7.47 (m, 5H, PhP), 7.42–7.17 (m, 10H, benzo & PhP), 6.88–6.75 (m, 1H, benzo), 1.99 (d, $J(\text{P},\text{h}) = 18$ Hz, 3H, H_{10}).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 183.4–183.2 (m, C_2), 145.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz, C_9), 142.3–142.2 (m, C_4), 135.2–128.8 (PhP), 126.7 (benzo), 124.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 75$ Hz, $\text{C}_{\text{ipsoPhP}}$), 124.0 (2C, benzo), 121.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 71$ Hz, $\text{C}_{\text{ipsoPhP}}$), 120.0 (benzo), 76.1 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 50$ Hz, 17 Hz, C_1), 20.7 (C_{10}).

HRMS : calcd for $[\text{M}]^+ = \text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_2\text{S}_2^{106}\text{Pd}^+$: 708.03242 ; found : 708.0329.



To a solution of chloro-palladate **III-Cl'** (183.0 mg, 0.20 mmol) in dichloromethane was added KI (32.4 mg, 0.40 mmol). After stirring overnight at rt, the orange solution was filtrated to another Schlenk and an orange solid was precipitated by addition of 20 mL of pentane. After washing (3 x 10mL of pentane) and vacuum drying overnight, complex **III-I** was isolated as an orange powder in high yield (192.0 mg, 94%).

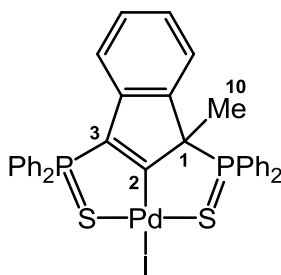
Mp : 243–246 °C (deg.).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 51.3 ($\text{P}_{1,2}$).

¹H{³¹P} NMR (300.0 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} 7.78 (dd, *J* = 13.1 and 7.1 Hz, 8H), 7.38-7.27 (m, 12H), 7.03-7.00 (m, 2H), 6.64 (dd, *J* = 5.7 and 2.9 Hz, 2H), 3.02-2.97 (m, 8H), 1.34-1.30 (m, 8H), 1.23-1.13 (sext, *J* = 7.2 Hz, 8H), 0.72 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): δ_{ppm} 175.2 (t, $J(\text{P},\text{C}) = 31.8$ Hz, C_2), 137.2 (m, $\text{C}_{4,9}$), 133.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 81.1$ Hz, $\text{C}_{\text{ipsoPhP}}$), 131.8 ($\text{C}_{\text{metaPhP}}$), 130.9 ($\text{C}_{\text{paraPhP}}$), 128.1 (m, $\text{C}_{\text{ortoPhP}}$), 117.2 ($\text{C}_{6,7}$), 116.2 ($\text{C}_{5,8}$), 103.55 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 130.8$ and 19.3 Hz, $\text{C}_{1,3}$), 58.86 (NCH_2), 23.96 (NCH_2CH_2), 19.45 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 13.38 (CH_3).

HRMS (ESI) : calcd for **III-I** (C₃₃H₂₄IP₂PdS₂): 776.8880 ; found 776.8881.

$\{\text{PdI}[\text{IndMe}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2]\}$: **IV-I**

Dry THF (20 mL) was added to a mixture of $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$ (204.7 mg, 0.53 mmol) and **I-Me** (300.0 mg, 0.53 mmol). After one night stirring at rt, KI (442.9 mg, 2.67 mmol) was added and the mixture was heated at 55 °C during 24 h. An orange solid was appeared, and the product was precipitated by addition of pentane (40 mL). The product was isolated by filtration. Then, after washing with pentane (3 x 15 mL) and vacuum drying overnight, the product was isolated in high yield (395 mg, 93 %).

Mp : 271–273 °C.

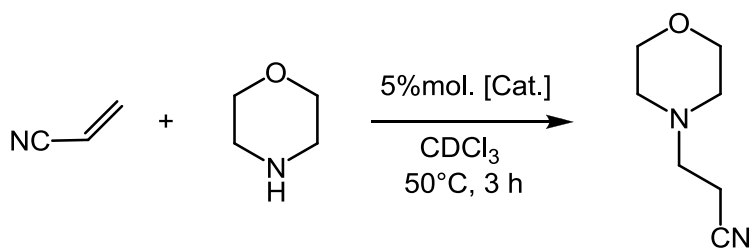
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(202 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 63.7 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 3.5$ Hz, P_1), 60.1 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 3.5$ Hz, P_2).

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 7.94 (m, 2H, $\text{H}_{\text{orthoPhP}}$), 7.73 (m, 1H, $\text{H}_{\text{paraPhP}}$), 7.67 (m, 2H, $\text{H}_{\text{orthoPhP}}$), 7.62 (m, 2H, $\text{H}_{\text{metaPhP}}$), 7.59 (m, 1H, $\text{H}_{\text{paraPhP}}$), 7.57 (m, 1H, $\text{H}_{\text{paraPhP}}$), 7.47(m, 2H, $\text{H}_{\text{metaPhP}}$), 7.45 (m, 1H, $\text{H}_{\text{paraPhP}}$), 7.33 (m, 2H, $\text{H}_{\text{metaPhP}}$), 7.32 (m, 2H, $\text{H}_{\text{metaPhP}}$), 7.22 (m, 2H, $\text{H}_{\text{orthoPhP}}$), 7.19 (m, 2H, $\text{H}_{6,7}$), 7.13 (m, 2H, $\text{H}_{\text{orthoPhP}}$), 7.11 (m, 1H, H_5), 6.74 (m, 1H, H_8), 1.91 (d, $J(\text{P},\text{H}) = 18.5$ Hz, 3H, Me).

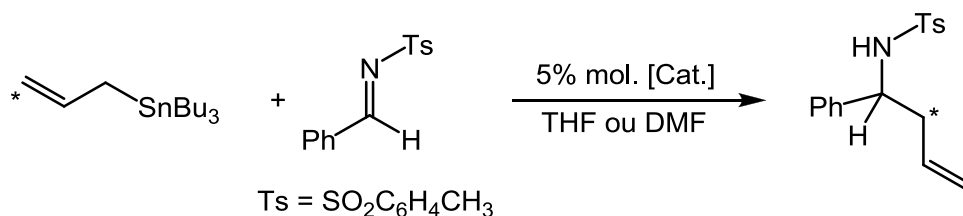
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ_{ppm} 198.2 (dd, $J(\text{C},\text{P}) = 28.4$ and 10.5 Hz, C_2), 145.3 (dd, $J(\text{C},\text{P}) = 8.9$ and 1.0 Hz, C_9), 142.5 (dd, $J(\text{C},\text{P}) = 18.9$ and 3.7 Hz, C_4), 141.2 (dd, $J(\text{C},\text{P}) = 106.8$ and 9.1 Hz, C_3), 133.3 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 3.0\text{Hz}$, $\text{C}_{\text{paraPhP}}$), 132.8 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 3.0$ Hz, $\text{C}_{\text{paraPhP}}$), 132.7 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 9.8$ Hz, $\text{C}_{\text{orthoPhP}}$), 132.5 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 3.0$ Hz, $\text{C}_{\text{paraPhP}}$), 132.3 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 3.0$ Hz, $\text{C}_{\text{paraPhP}}$), 132.1 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 9.0$ Hz, $\text{C}_{\text{orthoPhP}}$), 131.7 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 11.5$ Hz, $\text{C}_{\text{orthoPhP}}$), 130.9 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 11.5$ Hz, $\text{C}_{\text{orthoPhP}}$), 128.8 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 12.1$ Hz, $\text{C}_{\text{metaPhP}}$), 128.7 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 13.1$ Hz, $\text{C}_{\text{metaPhP}}$), 128.6 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 12.7$ Hz, $\text{C}_{\text{metaPhP}}$), 128.3 (C_5), 127.7 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 12.4$ Hz, $\text{C}_{\text{metaPhP}}$), 127.0 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 80.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipsoPhP}}$), 126.9(d, $J(\text{C},\text{P}) = 80.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipsoPhP}}$), 124.4 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 1.6$ Hz, $\text{C}_{6,7}$), 123.4(d, $J(\text{C},\text{P}) = 68.6$ Hz, $\text{C}_{\text{ipsoPhP}}$), 122.7 (d,

$J(\text{C,P}) = 81.5 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipsoPhP}}, 122.5 \text{ (d, } J(\text{C,P}) = 1.6 \text{ Hz, } \text{C}_{6/7}), 118.9 \text{ (C}_8), 72.9 \text{ (dd, } J(\text{C,P}) = 52.9 \text{ and } 18.5 \text{ Hz, } \text{C}_I), 20.6 \text{ (br s, Me)}$.

HRMS (ESI-TOF) : calcd for $[\text{M-I}] \text{ C}_{34}\text{H}_{27}\text{PdP}_2\text{S}_2$: 667.0064, found : 667.0048; calcd for $[\text{M-I} + \text{CH}_3\text{OH}] \text{ C}_{35}\text{H}_{31}\text{OPdP}_2\text{S}_2$: 699.0326, found : 699.0295.

General procedure for palladium-catalyzed allylation of imines :

To a solution of complex (0.01 mmol) in CDCl₃ (2 mL) was added morpholine (17,4 μ L, 0.2 mmol) and acrylonitrile (13.2 μ L, 0.2 mmol). This solution was then stirred for 3 h at 50 °C. The conversion was determined by direct ¹H NMR analysis of the solution. Spectroscopic data are in agreements with those described in the literature.¹

General procedure for palladium-catalyzed allylation of imines :

To a mixture of imine (116.7 mg, 0.45 mmol) and complex (0.0225 mmol) in DMF (1.5 mL) was added allyltributyltin (167 μ L, 0.54 mmol). This solution was then stirred for 21 h at 40 °C. Then, the reaction mixture was quenched with water and extracted with diethyl ether. The combined organic phase were washed with brine, dried over MgSO₄, concentrated. The purification of the residue by chromatography with pentane/diethyl ether (80:20) allowed to isolate the pure allylated product. Spectroscopic data are in agreements with those described in the literature.²

¹ Zou B., Jiang H-F., *Chin. J. Chem.*, **2008**, 26, 1309.

² Fan R., Pu D., Wen F., *J. J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 8994.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans la première partie de cette thèse, il a été établi que les complexes pince, connus depuis près de quarante ans, font incontestablement partie des avancées majeures de la chimie organométallique. Leur principal point fort réside alors dans leur unique balance entre réactivité et stabilité. Malgré la grande variété structurale aujourd'hui disponible, la majorité des réactivités originales développées grâce à ces complexes pince ont vu le jour avec des plateformes pince de type PCP ou NCN aryle. C'est pourquoi, le développement de nouvelles plateformes pince aux propriétés électroniques originales est aujourd'hui particulièrement d'actualité.

Dans ce contexte, le deuxième chapitre présente une nouvelle famille de ligands pince basée sur un squelette indène avec deux bras coordinants sur les carbones C1 et C3. Cette étude se focalise sur les propriétés de coordination de ces ligands avec le palladium. La présence d'un proton relativement acide sur le carbone C1, en plus du proton sur le C2 central, permet notamment la préparation du premier complexe 2-indénylidène. Ce ligand pince original a la particularité de posséder formellement deux charges négatives dont une participe à une forte délocalisation sur la structure du ligand. L'étude mécanistique de formation de ces complexes a mis en évidence l'activation préférentielle de la liaison $C_{sp^3}\text{-H}$ en position C1 par rapport à la liaison centrale $C_{sp^2}\text{-H}$. Puis, la préparation d'un dérivé 1-méthyle du pro-ligand a montré que la liaison $C_{sp^2}\text{-H}$ centrale reste néanmoins activable par le palladium pour former un complexe pince indényle.

Dans un deuxième temps, un nouveau pro-ligand pince analogue a été développé à partir du squelette indole. Ainsi, la formation de complexes indolyde de palladium complète une série de trois structures voisines indényle, indolyde et indénylidène donnant accès à un panel de complexes aux structures voisines. Cette partie se termine avec les essais de mise en évidence du caractère non-innocent de ce nouveau ligand indolyde en comparaison aux résultats de son homologue carboné l'indénylidène vis-à-vis des électrophiles organiques et métalliques. Concernant ces derniers, les tests de préparation de complexes bimétalliques sont malheureusement restés infructueux.

Enfin, le dernier chapitre a été consacré à la comparaison des propriétés structurales et électroniques des trois plateformes pince développées, indényle, indolyde et indénylidène. Les complexes PPh_3 de palladium semblent alors indiquer que l'influence *trans* est équivalente

pour les trois ligands. De plus, la préparation des complexes carbonyle de palladium a mis en évidence une différence significative de chaque ligand pince sur les propriétés électroniques du complexe de palladium. Ainsi, la structure indénylidène possède la plus forte densité électronique, tandis que l'indényle possède la plus faible et l'indolyle montre des propriétés électroniques intermédiaires. Pour finir cette étude comparative, deux réactions catalytiques aux modes d'action opposés ont été mis en place. L'hydroamination d'acrylonitrile permet d'établir une tendance claire pour l'activité des complexes pince. Le complexe indényle le plus pauvre en densité est alors le plus actif, alors que le plus riche, l'indénylidène, est le moins actif. Comme attendu, l'indolyle montre une activité intermédiaire. Ceci est alors cohérent avec la proposition mécanistique de Zargarian qui suppose un mode d'action par activation électrophile de l'acrylonitrile. Dans le cas de l'allylation d'imines, la tendance s'est alors inversée, identifiant la plateforme indénylidène comme étant la plus active, et l'indényle la moins active. Le changement d'ordre pour l'activité des systèmes étudiés est alors cohérent avec la proposition d'un mécanisme par activation nucléophile. Enfin, même si le complexe indolyle a montré une certaine sensibilité dans les conditions de travail, le complexe indénylidène a fait preuve d'une activité catalytique comparable aux systèmes pince dans la littérature.

À ce jour, la majorité des travaux décrits dans la littérature concernant la modulation des structures de ligands pince étudie l'effet de variations au niveau des bras latéraux et de l'atome central. Il a ainsi été démontré que le changement de substituants sur les éléments coordinants ou le changement de la nature des "linkers" influe de manière significative sur les propriétés électroniques et la réactivité du centre métallique. Au cours de cette thèse, les variations structurales ont concerné le squelette central. Il a alors été montré que de faibles variations structurales sur un squelette pince de type indène influent de manière notable sur la capacité du ligand à se complexer et enfin sur les propriétés électroniques du complexe de palladium. Le choix de la nature du complexe peut alors se faire en fonction du mode d'action supposé pour la réaction catalytique ciblée. Le développement de nouvelles variations structurales telles que l'ajout d'un groupement attracteur à la place du méthyl de **I-Me** pourrait accentuer l'électrophilie du métal et favoriser des modes d'actions par activation électrophile. À l'inverse, l'ajout de groupements donneurs (+I et +M) sur la partie benzo de la plateforme indénylidène augmenterait la densité électronique du centre métallique pour favoriser les modes d'actions par activation nucléophile du même type que l'allylation d'imine. Enfin, le changement de la nature des bras latéraux permettrait certainement la

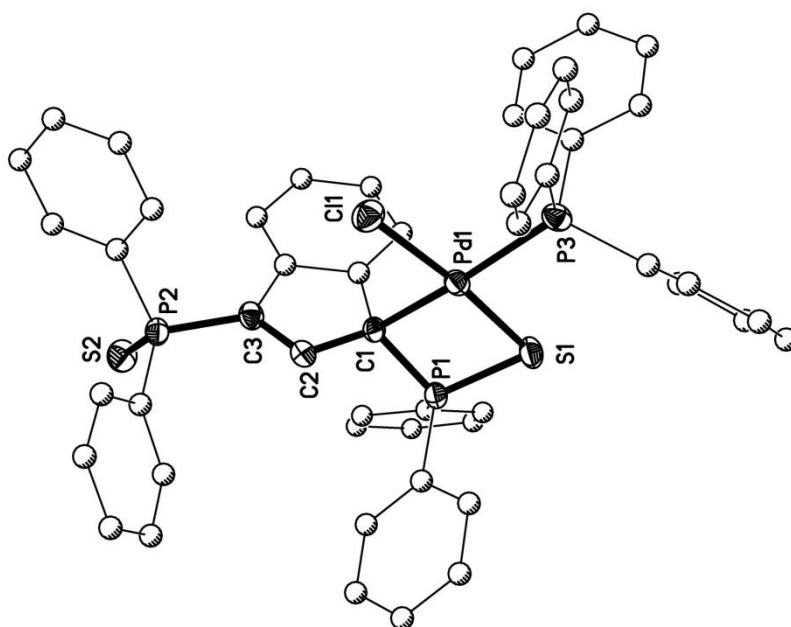
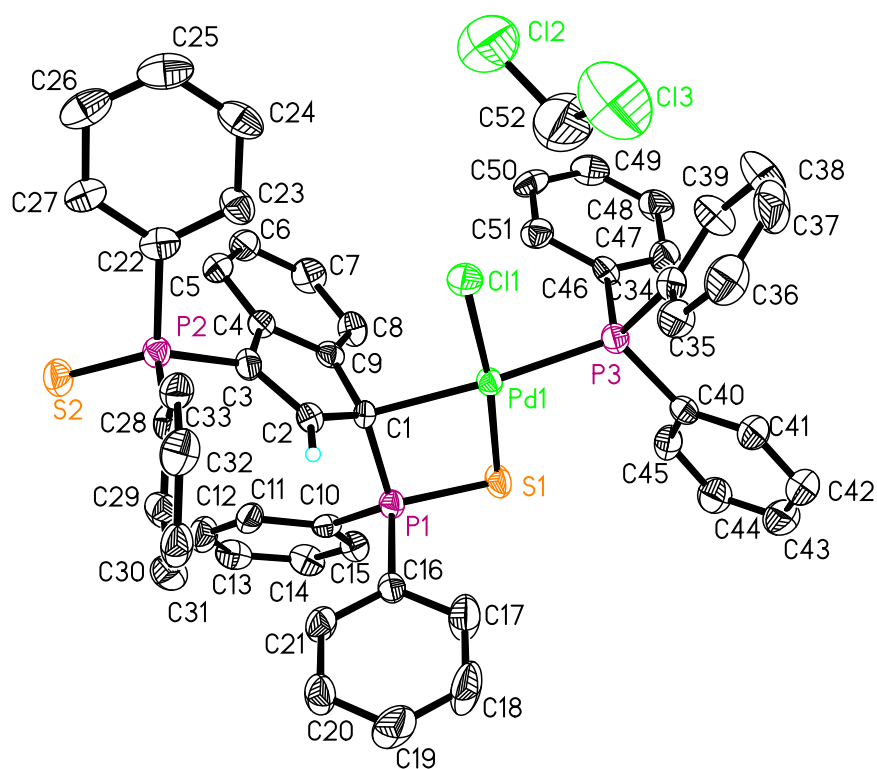
coordination de métaux différents, ouvrant alors les portes de nouvelles applications. Il existe ainsi une grande variété de modulations possibles pour mettre en avant le potentiel de cette nouvelle famille de complexe pince à squelette indène.

ANNEXES

Données cristallographiques¹

Complexes **M-PPh₃**, **III-Cl**, **III-PPh₃**, **II-Ph₃**, **IV-Cl**, **V-I**, **V-PPh₃**, **V-ACN**

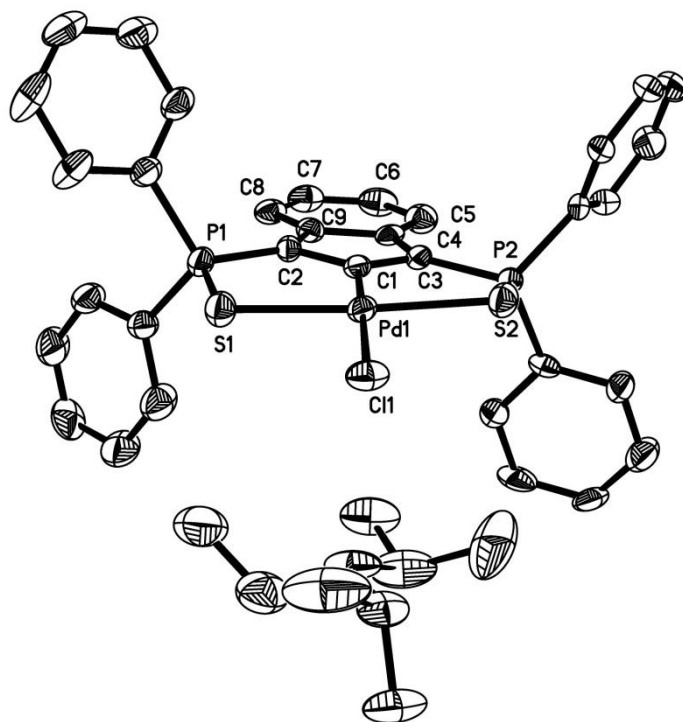
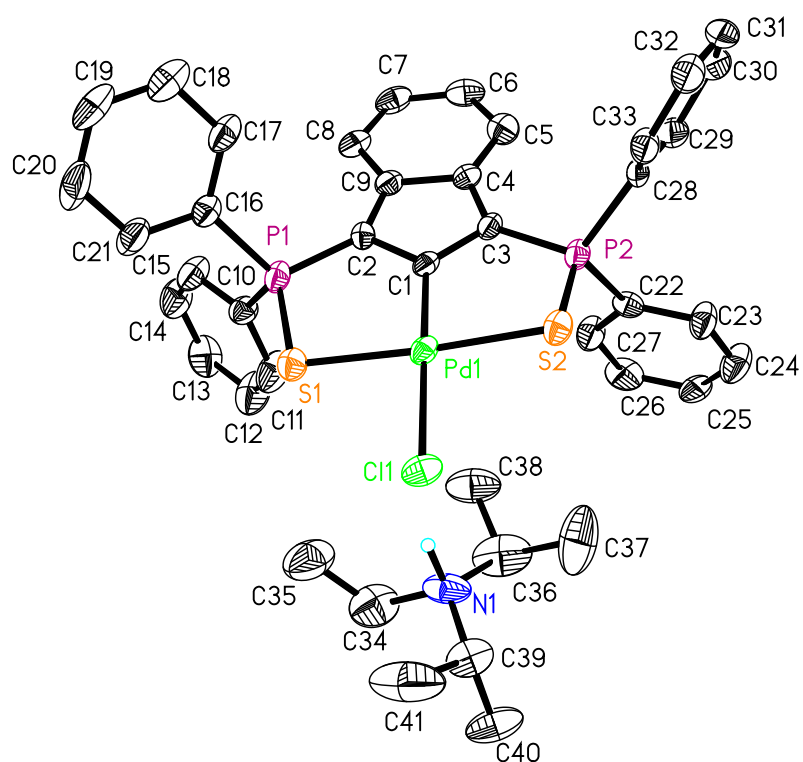
¹ Pour les complexes **II-Cl** et **III-NCy**, voir : Oulié P., Nebra N., Saffon N., Maron L., Martin-Vaca B., Bourissou D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3493.

M-PPh₃

M-PPh₃

Empirical formula	C ₅₂ H ₄₂ Cl ₃ P ₃ PdS ₂
Formula weight	1036.64
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, Space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 11.4556(3) Å α = 102.868(2)°. b = 12.5154(3) Å β = 96.921(2)°. c = 18.2257(6) Å γ = 108.763(2)°.
Volume	2359.21(11) Å ³
Z = 2, Density (calculated)	1.459 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.789 mm ⁻¹
F(000)	1056
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	5.11 to 24.71°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	19928
Independent reflections	7970 [R(int) = 0.0694]
Completeness to theta = 24.71°	98.9 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.9542 and 0.9252
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7970 / 0 / 553
Goodness-of-fit on F ²	0.981
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1146
R indices (all data)	R1 = 0.0934, wR2 = 0.1326
Largest diff. peak and hole	0.628 and -0.854 e.Å

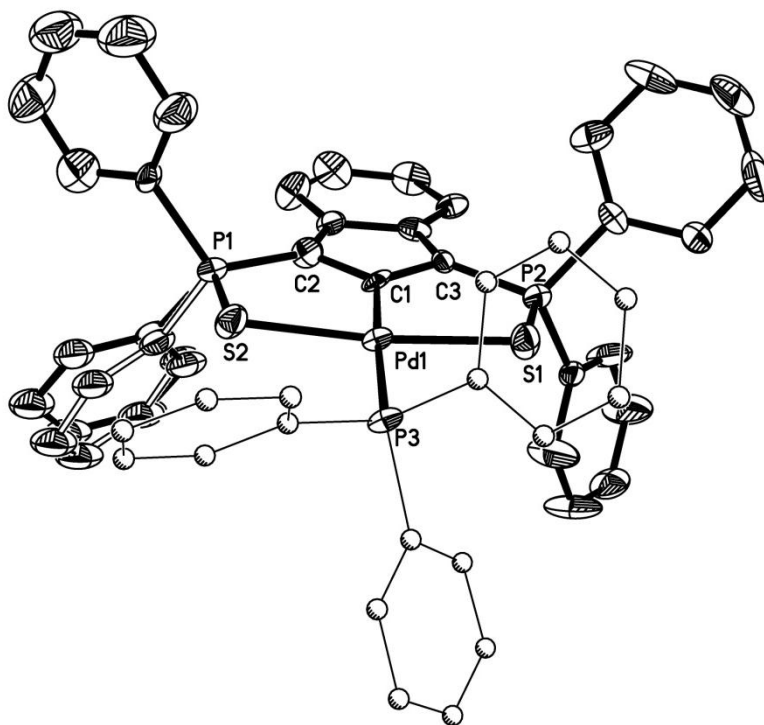
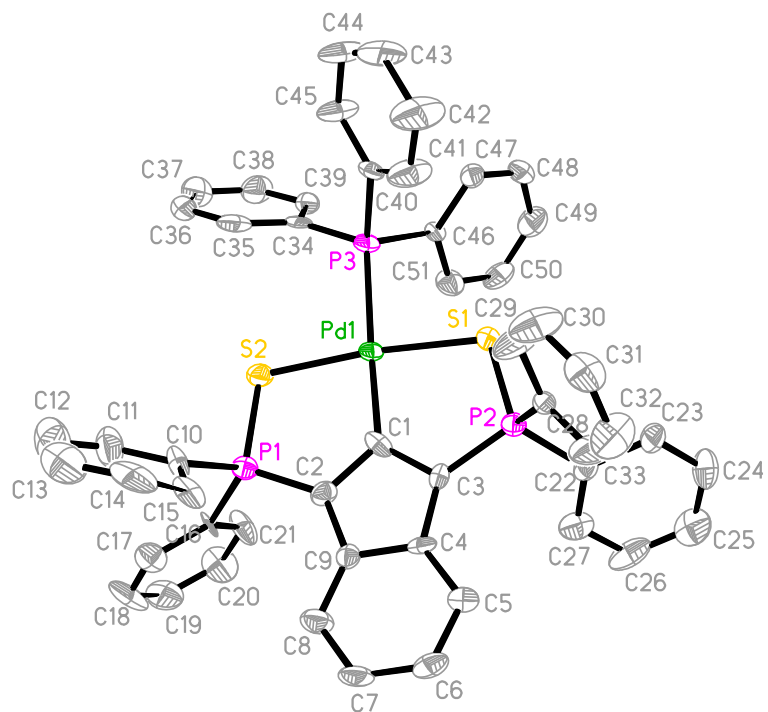
-3

III-C1

III-CI

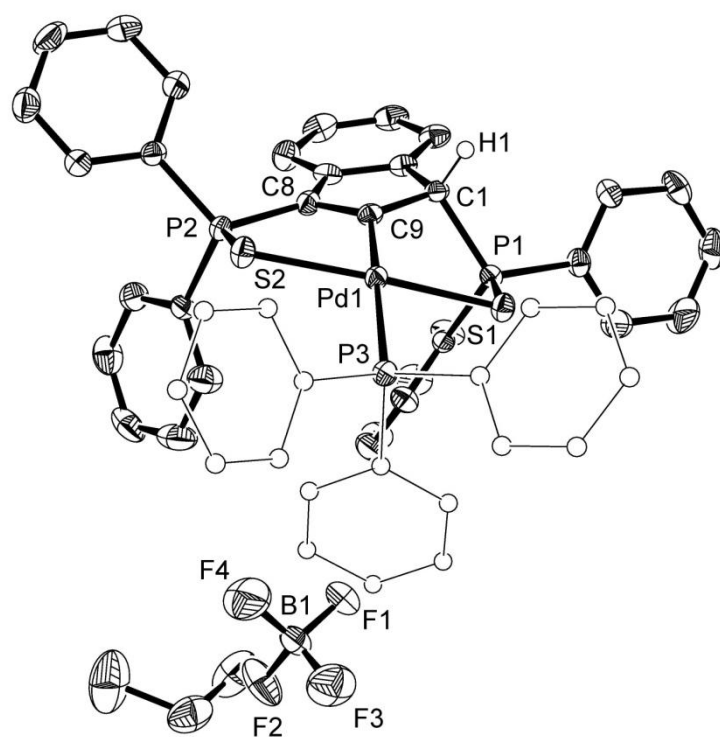
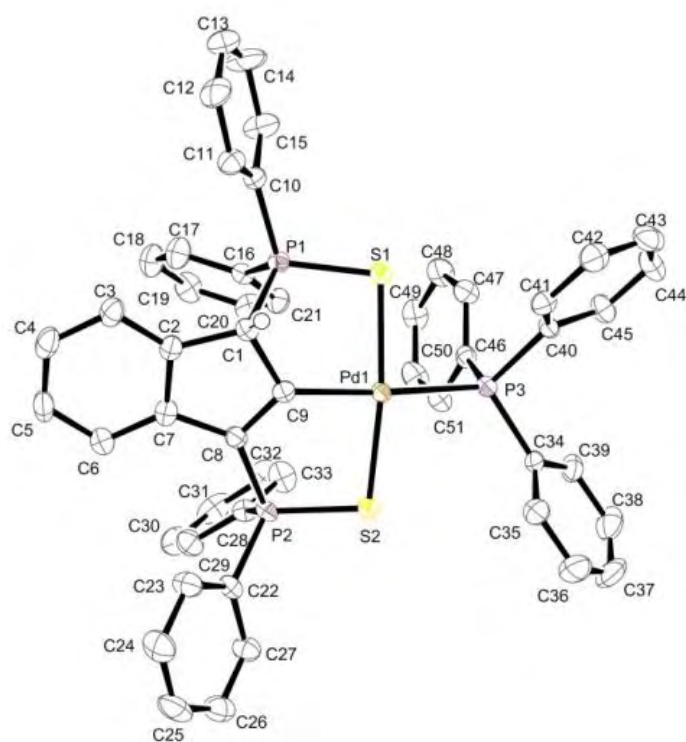
Empirical formula	C ₄₅ H ₅₂ ClNOP ₂ PdS ₂
Formula weight	890.79
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, Space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 11.5761(5) Å α = 90°. b = 24.9932(10) Å β = 94.803(3)°. c = 14.8809(6) Å γ = 90°.
Volume	4290.3(3) Å ³
Z = 4 ; Density (calculated)	1.379 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.701 mm ⁻¹
F(000)	1848
Crystal size	1.00 x 0.03 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	5.15 to 24.71°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -29 ≤ k ≤ 29, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	41879
Independent reflections	7258 [R(int) = 0.1867]
Completeness to theta = 24.71°	99.0 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.9793 and 0.5405
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7258 / 146 / 532
Goodness-of-fit on F ²	0.988
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.0986
R indices (all data)	R1 = 0.1436, wR2 = 0.1314
Largest diff. peak and hole	0.595 and -0.850 e.Å

-3

III-PPh₃

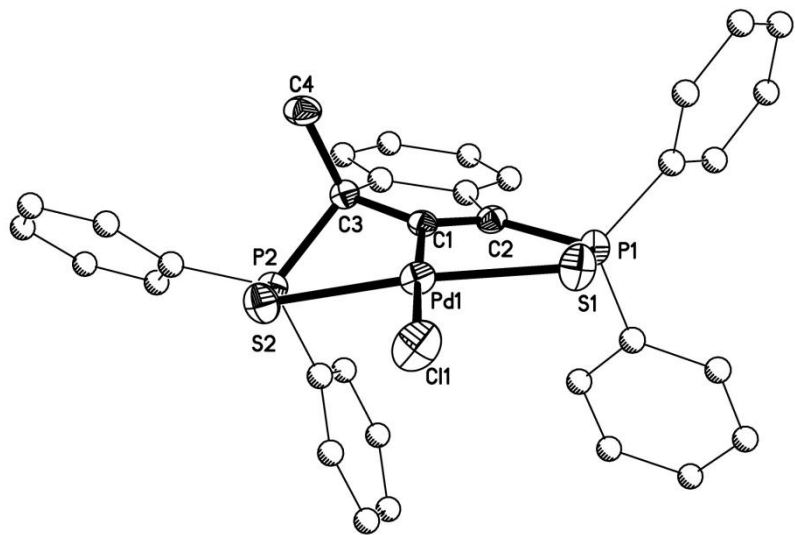
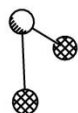
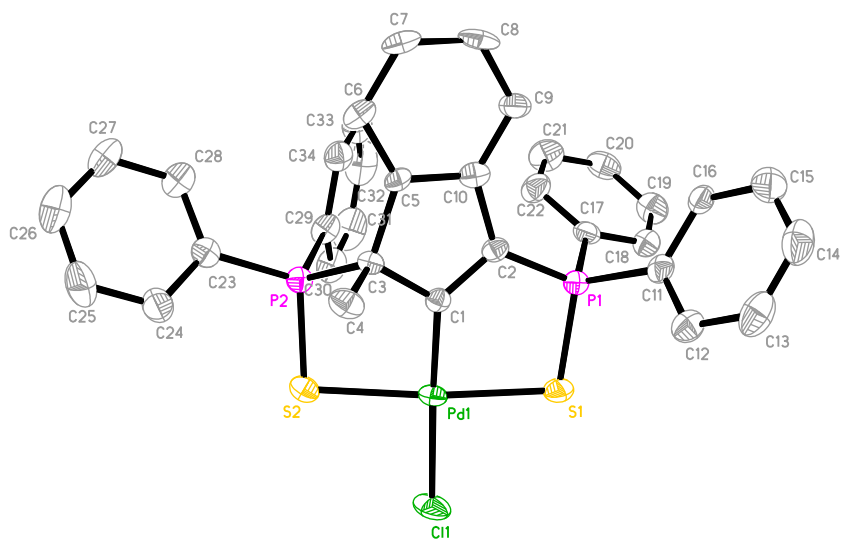
III-PPh₃

Empirical formula	C ₅₂ H ₄₁ Cl ₂ P ₃ PdS ₂
Formula weight	1000.18
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, Space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.9679(12) Å α = 90°. b = 20.433(3) Å β = 94.220(12)°. c = 24.908(5) Å γ = 90°.
Volume	4551.7(13) Å ³
Z = 4, Density (calculated)	1.460 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.759 mm ⁻¹
F(000)	2040
Crystal size	0.25 x 0.02 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	5.10 to 24.71°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 23, -10 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	25044
Independent reflections	7635 [R(int) = 0.2514]
Completeness to theta = 24.71°	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9850 and 0.8330
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7635 / 632 / 670
Goodness-of-fit on F ²	0.896
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0702, wR2 = 0.0790
R indices (all data)	R1 = 0.1936, wR2 = 0.1078
Largest diff. peak and hole	0.651 and -0.534 e.Å

II-PPh₃

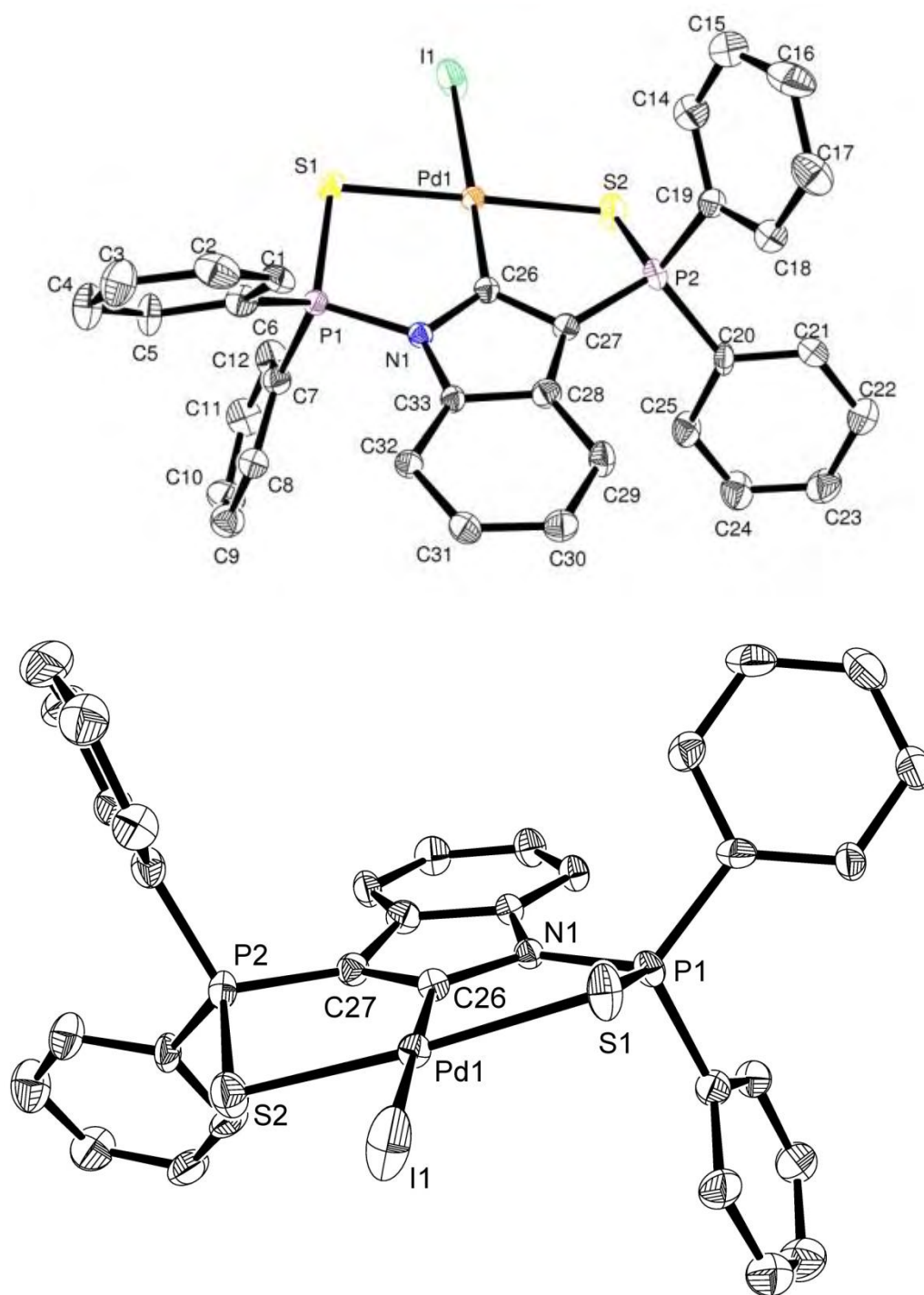
II-PPh₃

Empirical formula	C ₅₁ H ₄₀ P ₃ PdS ₂ ,CH ₂ Cl ₂ ,BF ₄
Formula weight	1088.02
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 12.1914(3) Å α = 110.963(1)°. b = 14.4571(3) Å β = 97.985(1)°. c = 14.9919(3) Å γ = 93.245(2)°.
Volume	2427.34(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.489 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.729 mm ⁻¹
F(000)	1104
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.1 mm
Theta range for data collection	1.68 to 25.35°.
Limiting indices	-14<=h<=14, -17<=k<=17, -18<=l<=16
Reflections collected / unique	36403 / 8875 [R(int) = 0.0811]
Completeness to theta = 25.35°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8875 / 0 / 586
Goodness-of-fit on F ²	1.006
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0857
R indices (all data)	R1 = 0.0787, wR2 = 0.0993
Largest diff. peak and hole	1.096 and -0.809 e.Å ⁻³

IV-C1

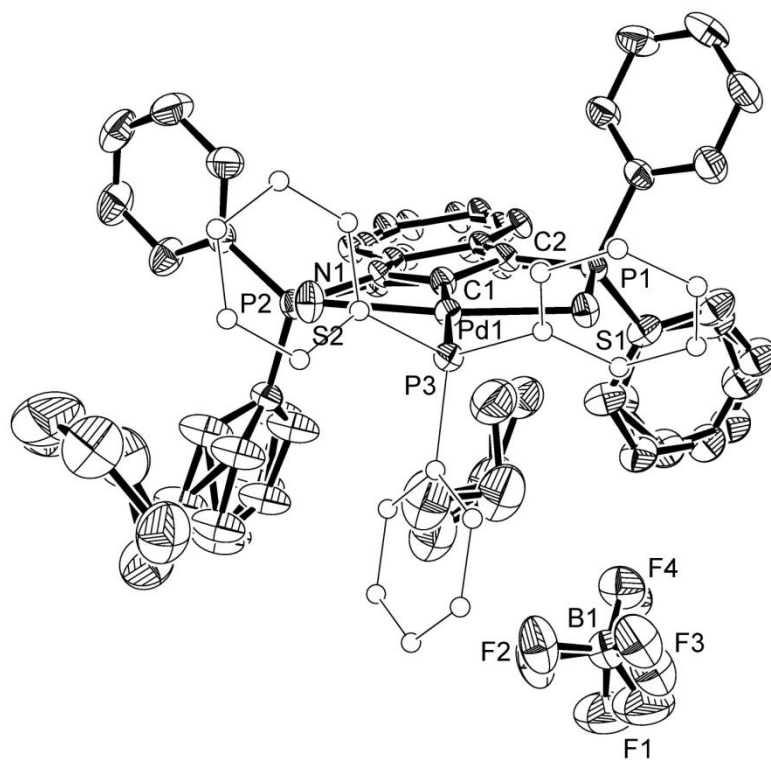
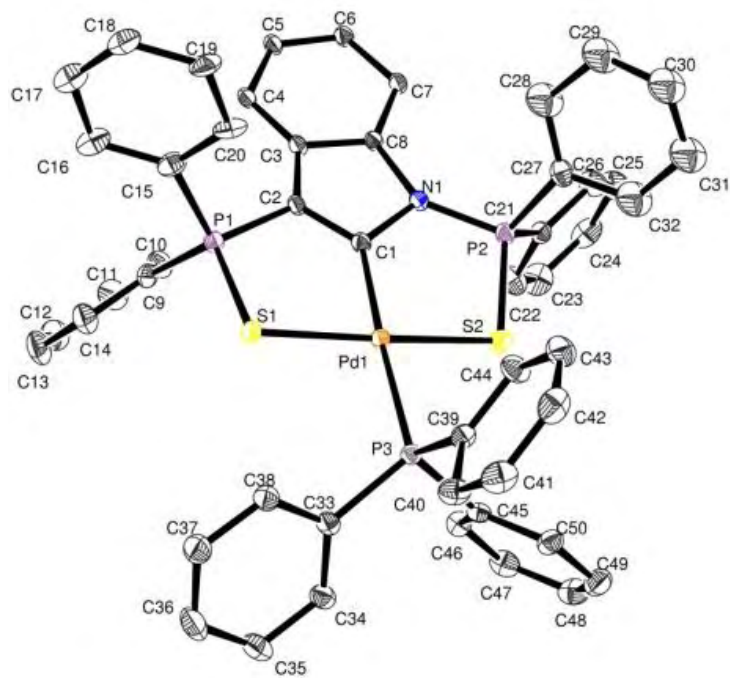
IV-CI

Empirical formula	$C_{35}H_{29}Cl_3P_2PdS_2$
Formula weight	788.39
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, Space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	$a = 9.4787(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 33.9812(9) \text{ Å}$ $\beta = 101.622(2)^\circ$. $c = 10.6863(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3371.46(17) \text{ Å}^3$
Z ; Density (calculated)	4 ; 1.553 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.032 mm^{-1}
F(000)	1592
Crystal size	$0.30 \times 0.20 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	5.17 to 26.37° .
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$, $-41 \leq k \leq 42$, $-13 \leq l \leq 13$
Reflections collected	35458
Independent reflections	6823 [R(int) = 0.1307]
Completeness to theta = 26.37°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.615085
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6823 / 0 / 389
Goodness-of-fit on F^2	0.992
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0513$, $wR2 = 0.0901$
R indices (all data)	$R1 = 0.1236$, $wR2 = 0.1155$
Largest diff. peak and hole	0.643 and -0.774 e.Å^{-3}

V-I

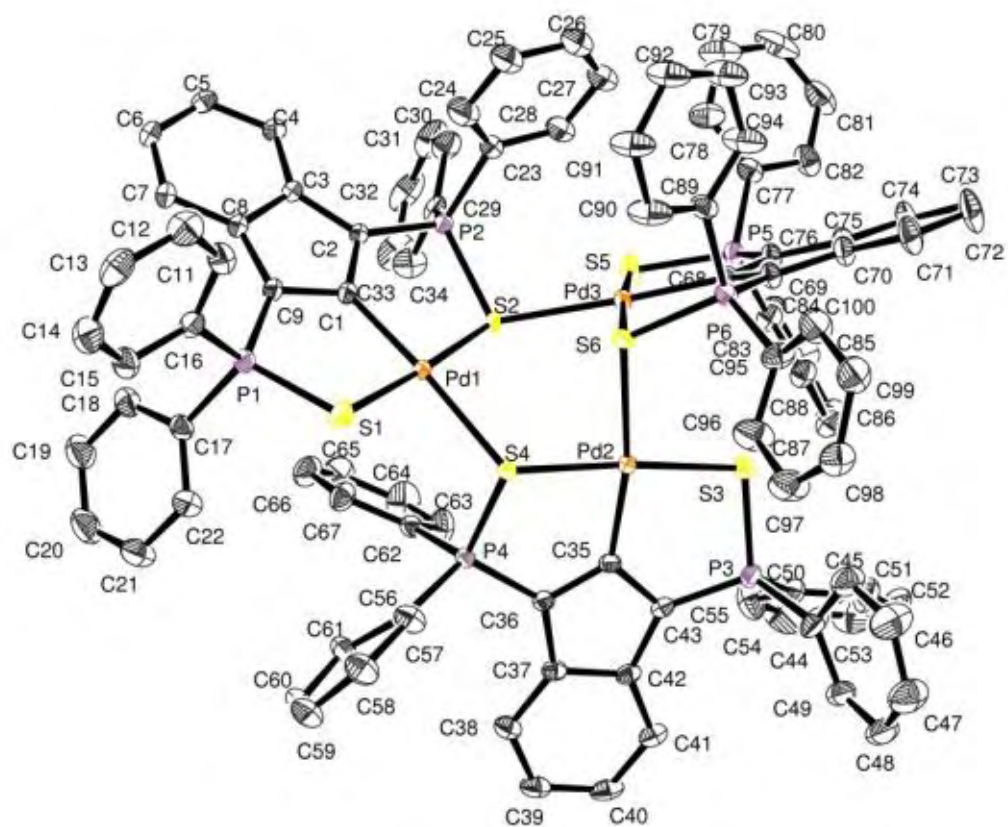
V-I

Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄ INP ₂ PdS ₂
Formula weight	781.90
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 15.8369(7) Å α = 90°. b = 13.0399(6) Å β = 107.350(2)°. c = 15.0637(7) Å γ = 90°.
Volume	2969.3(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.749 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.937 mm ⁻¹
F(000)	1536
Crystal size	0.44 x 0.10 x 0.04 mm
Theta range for data collection	4.35 to 30.58°.
Limiting indices	-22 ≤ h ≤ 22, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	17660 / 4528 [R(int) = 0.0216]
Completeness to theta = 30.58	99.1 %
Max. and min. transmission	0.9266 and 0.4828
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4528 / 421 / 349
Goodness-of-fit on F ²	1.091
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0491
R indices (all data)	R1 = 0.0230, wR2 = 0.0509
Largest diff. peak and hole	0.723 and -0.829 e.Å ⁻³

V-PPh₃

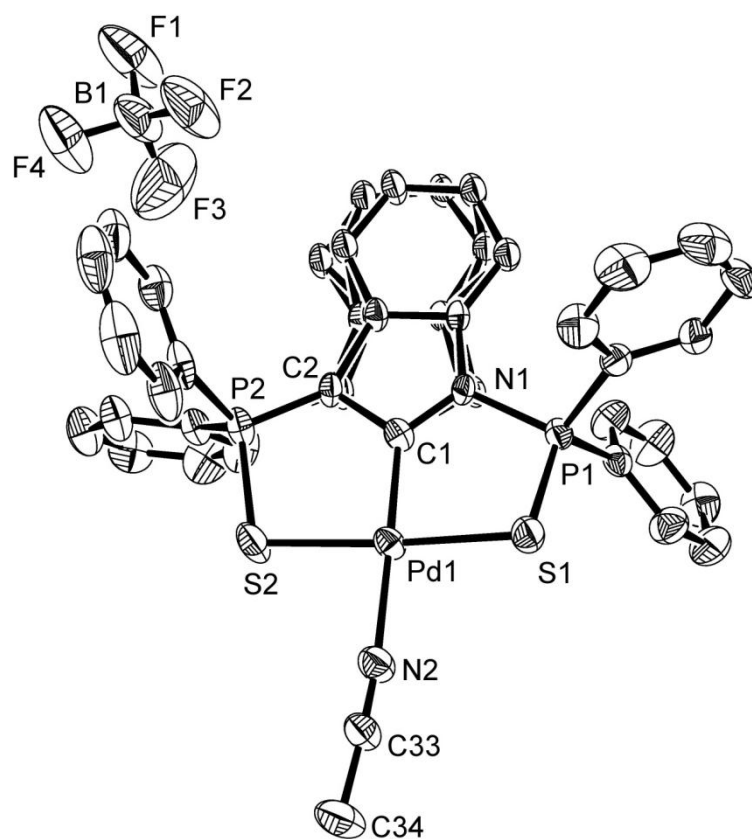
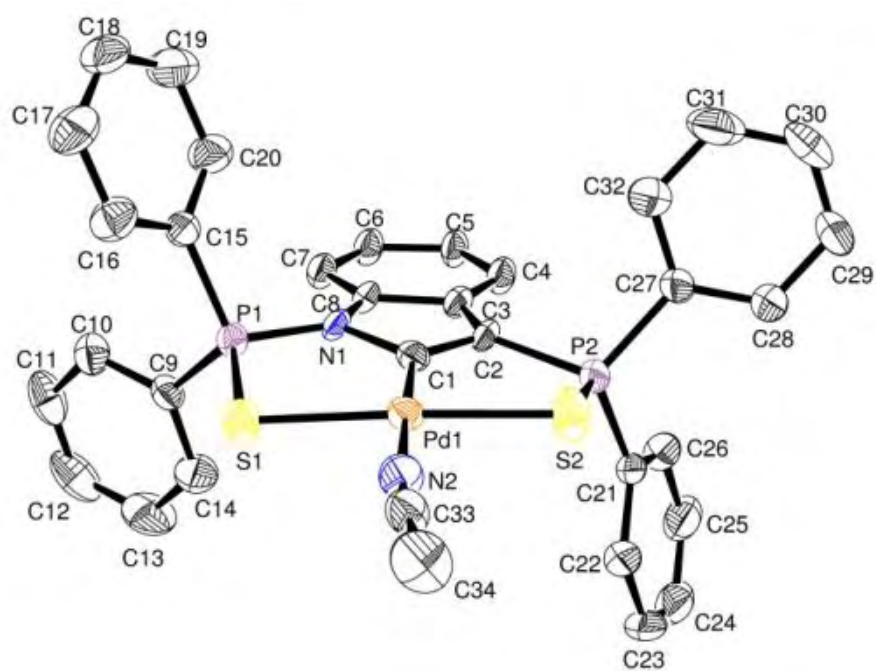
V-PPh₃

Empirical formula	C ₅₂ H ₄₃ BCl ₄ F ₄ NP ₃ PdS ₂
Formula weight	1173.93
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 2 ₁ /c'
Unit cell dimensions	a = 9.1982(3) Å α = 90°. b = 30.8703(14) Å β = 105.865(2)°. c = 18.8299(7) Å γ = 90°.
Volume	5143.1(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.516 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.795 mm ⁻¹
F(000)	2376
Crystal size	0.2 x 0.08 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.30 to 30.58°.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 12, -43 ≤ k ≤ 44, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	58403 / 15570 [R(int) = 0.0583]
Completeness to theta = 30.58	98.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15570 / 689 / 865
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1463
R indices (all data)	R1 = 0.0933, wR2 = 0.1792
Largest diff. peak and hole	1.491 and -1.199 e.Å ⁻³

III₃

III₃

Empirical formula	C _{101.50} H ₇₇ Cl ₅ P ₆ Pd ₃ S ₆
Formula weight	2171.5
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 14.0734(12) Å α = 75.682(4)°. b = 14.7537(13) Å β = 79.641(4)°. c = 25.730(2) Å γ = 65.567(4)°.
Volume	4694.8(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.536 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.994 mm ⁻¹
F(000)	2190
Crystal size	0.24 x 0.18 x 0.08 mm
Theta range for data collection	1.60 to 25.35°.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -30 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	78775 / 16829 [R(int) = 0.0258]
Completeness to theta = 25.35°	97.9 %
Max. and min. transmission	0.9247 and 0.7963
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16829 / 974 / 1412
Goodness-of-fit on F ²	1.104
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1233
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1311
Largest diff. peak and hole	1.633 and -1.358 e.Å ⁻³

V-ACN

V-ACN

Empirical formula	C ₃₄ H ₂₇ N ₂ P ₂ PdS ₂ , BF ₄
Formula weight	782.87
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 14.2556(10) Å α = 90°. b = 8.9089(7) Å β = 93.015(2)°. c = 26.4797(19) Å γ = 90°.
Volume	3358.3(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.548 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.822 mm ⁻¹
F(000)	1576
Crystal size	0.20 x 0.12 x 0.08 mm
Theta range for data collection	1.54 to 27.73°.
Limiting indices	-18 ≤ h ≤ 18, -11 ≤ k ≤ 11, -34 ≤ l ≤ 32
Reflections collected / unique	32342 / 7875 [R(int) = 0.0557]
Completeness to theta = 27.73°	99.7 %
Max. and min. transmission	0.9371 and 0.8880
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7875 / 260 / 489
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0832
R indices (all data)	R1 = 0.0773, wR2 = 0.1023
Largest diff. peak and hole	0.471 and -0.424 e.Å ⁻³

NEW INDENYL AND INDOLYL PINCER COMPLEXES OF PALLADIUM: PREPARATION AND REACTIVITY

Written and defend by : Jérôme LISENA, 3 may 2013 in Toulouse

Directors : Didier BOURISSOU – Blanca MARTIN-VACA

SUMMARY

The aim of this thesis is to develop and study a new family of pincer complexes based on indene and indole skeletons. In recent years, pincer complexes commanded much attention in the field of organometallic chemistry. Many important applications and properties were discovered and this contributes to the dynamic in the development of new pincer structures.

The first chapter presents a bibliographic introduction of pincer complexes, the principal way of preparation and some original applications (catalysis, high reactive compound stabilization, mechanistic studies). Then, the development of the indenyl pincer complexes in the LBPB group of the LHFA is introduced.

The second chapter contains the synthesis of SCS indenyl and indenylidene palladium (II) complexes. A mechanistic study of the formation of these complexes shows that the C_{sp^3} -H bond is activated preferentially compared to the C_{sp^2} -H bond. Therefore, a methyl substituted ligand is prepared in order to block the pathway of C_{sp^3} -H bond activation. It demonstrates the feasibility of the direct activation of the central C_{sp^2} -H with subsequent formation of a methylindenyl palladium complex.

In the third chapter, a new ligand structure is developed starting from the indole skeleton. This new pro-ligand completes the serie of indenyl, indolyl and indenylidene complexes, which exhibit a range of different structural and electronic properties. Finally, the non-innocent character of this new complex is studied and proves the inertia of the lone pair of the nitrogen.

In the last chapter, the influences of the three platforms are compared from a structural point of view, in all cases with the PPh_3 co-ligand. The electronic properties are examined using carbon monoxide as spectroscopic probe. Hydroamination of acrylonitrile and allylation of imine are then carried out to distinguish the systems according to their electronic properties and their mechanism.

Keywords: pincer complexes, palladium, indenyl, indenylidene, indolyl, mechanistic study, carbon-monoxide.

NOUVEAUX COMPLEXES PINCE INDÉNYLE ET INDOLYLE DE PALLADIUM : PRÉPARATION ET RÉACTIVITÉ

Écrit et soutenu par : Jérôme LISENA, le 3 mai 2013 à Toulouse
Directeurs de thèse : Didier BOURISSOU – Blanca MARTIN-VACA

RESUME

L'objectif de cette thèse est le développement et l'étude d'une nouvelle famille de complexes pince basée sur les squelettes indène et indole. Ces dernières années, les complexes pince ont pris une place importante dans le domaine de la chimie organométallique. Ainsi, de nombreuses applications et propriétés de premier ordre leur ont été découvertes. Cela a alors encouragé une dynamique de développement de nouvelles structures pince.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. Le premier chapitre fait un point bibliographique sur les complexes pince, les voies principales de préparation et quelques exemples d'applications originales (catalyse, stabilisation d'entités hautement réactives, études mécanistiques). Pour finir, il introduit l'apparition de la plateforme pince indényle au sein de l'équipe LBPB du LHFA.

Le deuxième chapitre expose la mise en place de complexes SCS de type indényle et indénylidène de palladium (II). Une étude mécanistique pour la formation de ces complexes met alors en évidence que l'activation de la liaison $C_{sp^3}-H$ est préférentielle à celle de la liaison $C_{sp^2}-H$. Un dérivé méthylé du pro-ligand pince est alors préparé pour bloquer l'accès à la liaison $C_{sp^3}-H$ et confirme la faisabilité de l'activation directe de la liaison $C_{sp^2}-H$ centrale avec la formation d'un complexe de type méthyle-indényle SCS de palladium.

Dans le troisième chapitre, un nouvelle structure pince est développée à partir de l'indole. Ce nouveau pro-ligand permet de compléter la série de complexes pince indényle, indolyle et indénylidène, avec un panel de propriétés structurales et électroniques différentes. Pour finir ce chapitre, une étude du caractère non-innocent de ce nouveau système met en évidence l'inertie du doublet non-liant de l'azote.

Dans le dernier chapitre, les trois plateformes sont comparées d'un point de vue structural, avec le co-ligand PPh_3 , et électronique, avec le monoxyde de carbone, pour étudier l'influence de chaque ligand pince sur le centre métallique. Les réactions d'hydroamination d'acrylonitrile et d'allylation d'imine permettent ensuite de discriminer les systèmes en fonction de leurs propriétés électroniques et du mécanisme réactionnel mis en jeu.

Mots clefs : complexe pince, palladium, indényle, indolyle, indénylidène, étude mécanistique, monoxyde de carbone.